

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Reacciones de carbonilocomplejos de Mo(0) y W(0) con
derivados de Hg(II)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María del Pilar Pardo Barreiro

DIRECTOR:

Mercedes Cano Esquivel

Madrid, 2015

TP
1983
108

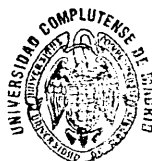
María del Pilar Pardo Barreiro



x- 53-04111-0

REACCIONES DE CARBONILOCOMPLEJOS DE $\text{Mo}(\text{O})$ Y $\text{W}(\text{O})$
CON DERIVADOS DE $\text{Hg}(\text{II})$

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº

108/83

© María del Pilar Pardo Barreiro
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-11.984-1983

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense e Instituto de Química Inorgánica "ELHUVAR" del C.S.I.C., que dirige el Prof. D. Enrique Gutiérrez Ríos, bajo la dirección de la Dra. Dña. Mercedes Cano Esquivel. Agradezco su colaboración a todas las personas que han contribuido a la realización de este trabajo.

A Paco, Almudena y
mis padres.

INDICE

I. INTRODUCCION	1
I.A. <u>INTERACCION DADOR-ACEPTOR EN COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICION.</u>	
I.A.1. INTERACCION VIA ATOMO CENTRAL	5
I.A.1.1. Influencia de la naturaleza del metal	6
I.A.1.2. Influencia de la naturaleza del entorno ..	7
I.A.1.3. Influencia del ácido aprótico	7
I.A.2. INTERACCIONES VIA LIGANDOS	9
I.B. <u>CARACTERISTICAS DE LOS HALUROS DE MERCURIO HgX_2 COMO ACEPTORES DE LEWIS.</u>	10
I.C. <u>FORMACION DE COMPLEJOS M-M' HETERONUCLEAR A TRAVES DE INTERACCIONES METAL-ACIDO DE LEWIS.</u>	12
I.C.1. TIPO DE COMPUESTOS	12
I.C.2. ANTECEDENTES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCOPIA IR	16
II. PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS	22
II.A. <u>PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA. DISCUSION DE LOS COMPLEJOS TETRACARBONILICOS DE FORMULA $(dmp)M(10)n$.</u>	23
II.B. <u>REACCIONES DE CARBONILOCOMPLEJOS CON $Hg(CN)_2$</u>	56
II.B.1. PROCEDIMIENTO DE REACCION	56
II.B.1.1. Reacciones de carbonilocomplejos $(NN)M(CO)_4$	56
II.B.1.2. Reacciones de carbonilocomplejos $(NN)(py)M(CO)_3$	56
II.B.1.3. Reacciones de carbonilocomplejos $(NN)(PPh_3)M(CO)_3$	57
II.B.1.4. Reacciones de carbonilocomplejos $(N)_3M(CO)_3$	58
II.B.1.5. Reacciones de carbonilocomplejos $[n^5-CH_3C_5H_4(CO)_3M]^-$	58

II.B.2. <u>CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS</u>	60
II.B.2.1. Análisis Elemental y Propiedades Físicas	60
II.B.2.2. Medidas de Conductividad	60
II.B.2.3. Espectros IR	60
II.B.2.4. Espectros Electrónicos	60
II.B.2.5. Medidas magnéticas	60
II.B.2.6. Difracción de Rayos X	60
II.B.2.7. Resonancia magnética nuclear protónica	61
II.B.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	79
III. <u>REACCIONES DE CARBONILOCOMPLEJOS CON HgX₂ (X=Cl,Br,I) ..</u>	93
III.A. PROCEDIMIENTO DE REACCION	93
III.A.1. Reacciones de carbonilocomplejos (NN)M(CO) ₄	93
III.A.2. Reacciones de carbonilocomplejos (NN)(py)M(CO) ₃	94
III.A.3. Reacciones de carbonilocomplejos (NN)(PPh ₃)M(CO) ₃	96
III.A.4. Reacciones de carbonilocomplejos (N) ₃ M(CO) ₃	97
III.B. CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS	99
III.B.1. Análisis Elemental y Propiedades físicas	99
III.B.2. Medidas de conductividad	99
III.B.3. Espectros IR	99
III.B.4. Espectros electrónicos	99
III.B.5. Medidas magnéticas	99
III.C. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	134
IV. <u>REACCIONES DE CARBONILOCOMPLEJOS CON Hg(SCN)₂</u>	151
IV.A. PROCEDIMIENTO DE REACCION	151
IV.A.1. Reacciones de carbonilocomplejos (NN)M(CO) ₄	151

IV.A.2. Reacciones de carbonilocomplejos	
(NN)(py)M(CO) ₃	153
IV.A.3. Reacciones de carbonilocomplejos	
(NN)(PPh ₃)M(CO) ₃	154
IV.A.4. Reacciones de carbonilocomplejos	
(N) ₃ M(CO) ₃	155
IV.B. CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS	157
IV.B.1. Análisis Elemental y Propiedades Físicas	157
IV.B.2. Medidas de conductividad	157
IV.B.3. Espectros IR	157
IV.B.4. Espectros electrónicos	157
IV.B.5. Medidas magnéticas	157
IV.C. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	185
V. REACCIONES DE CARBONILOCOMPLEJOS CON DERIVADOS ORGANOMERCURI- COS	196
VI. TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ESTUDIO	197
VII. DISCUSION GENERAL COMPARATIVA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.	199
CONCLUSIONES	202
BIBLIOGRAFIA	207

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN EL TEXTO

<u>Abreviatura</u>	<u>Especie</u>	<u>Fórmula</u>
bipy	2,2'-bipiridina	$C_{10}H_8N_2$
difos	difosfina (fosfina bidentada)	
PPh_3	trifenilfosfina	$P(C_6H_5)_3$
C_p	ciclopentadieno	$(\eta^5-C_5H_5)$
Mes	mesitileno	$(CH_3)_3C_6H_3$
Me	metil	CH_3
phen	1,10-fenantrolina	$C_{12}H_8N_2$
py	piridina	C_5H_5N
MeCp	metilciclopentadieno	$[\eta^5-(CH_3C_5H_4)]$
DMFA	N,N-dimetilformamida	$(CH_3)_2NCHO$
DMSO	dimetilsulfóxido	$(CH_3)_2SO$
dmp	2,9-dimetil-1,10-fenantrolina	$C_{14}H_{12}N_2$

INTRODUCCION

Se ha demostrado a partir de un extenso conjunto de datos experimentales que los complejos de metales de transición poseen diferentes propiedades básicas e interaccionan con un amplio rango de ácidos apróticos.

La manifestación de propiedades básicas sobre el átomo central ha sido - virtualmente notada para los metales de transición de los grupos V-VIII. Sin embargo, no hay datos para las propiedades básicas de los grupos III y IV - (Cs, Y, Lantánidos, Ti, y sus análogos) ni para complejos de metales de configuración d^{10} . Así, las propiedades básicas son más características de metales con orbitales d parcialmente ocupados.

De acuerdo con el interés que en el momento actual presenta la formación y estudio de compuestos con enlaces M-M' heteronucleares, se considera que el estudio de las interacciones ácido-base o dador-aceptor entre sustratos metálicos diferentes aporta elementos muy valiosos para la preparación de compuestos de coordinación intermetálicos a través de dichas reacciones ácido-base.

I. INTERACCION DADOR-ACEPTOR EN COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICION

Es bien conocido que muchos complejos de metales de transición tienen propiedades nucleofílicas y pueden actuar como bases en una interacción ácido-base. El metal de estos complejos está en estado de oxidación bajo y puede estar unido a diversos electrófilos. En una serie de compuestos isoestructurales, con los mismos ligandos y que difieren sólo en el metal de transición central, la basicidad se incrementa a medida que se incrementa su número atómico en el Grupo, a diferencia de lo que ocurre en compuestos de los elementos de los grupos principales. La razón para esto está en la diferencia entre las propiedades de los orbitales implicados en la formación de los enlaces dador-aceptor. En el primer caso se consideran bases-n y en el segundo bases-d.

Las propiedades básicas de los complejos de los metales de transición se muestran no sólo en reacciones de protonación sino también con ácidos apróticos. La basicidad de los complejos de los metales de transición se puede mostrar en dos aspectos de su reactividad: a) la formación de un nuevo enlace químico dador-aceptor por interacción con un aceptor adecuado, tanto desde la energía como de la simetría del orbital vacante, b) la oxidación del complejo de metal de transición, implicando la abstracción de un electrón a partir del orbital molecular más alto ocupado, sin la formación de un nuevo enlace químico. Tal oxidación puede proceder química (bajo la influencia de un adecuado oxidante) o electroquímicamente. Estos datos son también importantes para entender el mecanismo de muchas reacciones de los complejos de metales de transición, por ejemplo reacciones en presencia de ácidos de Lewis y reacciones de adición oxidativa.

Bajo la consideración de que la basicidad de los complejos de los metales de transición es la capacidad de los mismos para formar aductos dador-aceptor con aceptores de electrones, dicha capacidad depende, no sólo de las propiedades dadoras de las moléculas sino también de la naturaleza del aceptor utilizado. La fuerza del enlace dador-aceptor se determina a partir de las energías y simetrías relativas de los orbitales implicados en la formación de dicho enlace, considerando también los factores estéricos.

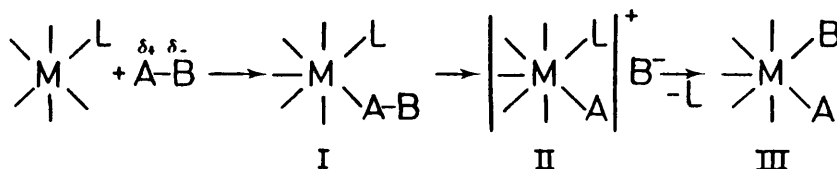
Puesto que existen varios centros básicos posibles en las moléculas de

compuestos de metales de transición, el ataque electrófilo puede dirigirse tanto al átomo central como a átomos de los ligandos (O,S,N..), a los propios ligandos (CO,NO,CS,CN,haluro) o también a ligandos π . Por ello, el complejo de metal de transición puede comportarse como base σ , π ó π . A veces estas posibilidades se dan simultáneamente.

Las consideraciones aquí expuestas nos llevan a realizar separadamente - un estudio, tanto de las interacciones dador-aceptor vía átomo central ó vía ligandos, como de la propia naturaleza de los aceptores.

1.1 INTERACCIONES VIA ATOMO METALICO CENTRAL

Para complejos de metales de transición de coordinación 6, la interacción con un aceptor determinado A-B supone la formación de un enlace adicional con el correspondiente incremento de su número de coordinación, como se representa en el esquema siguiente:



Datos estructurales para complejos octaédricos de Mo y W del tipo $(\text{bipy})\text{M}(\text{CO})_4$ justifican la formación de especies heptacoordinadas $(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{M}(\text{HgCl})(\text{Cl})$ (1) en sus reacciones con HgCl_2 . Dichos complejos se forman con eliminación de un mol de CO y ruptura de un enlace Hg-X del sustrato ácido con incorporación simultánea del halógeno al átomo central.

De forma general, se puede considerar que el producto inicial obtenido a través de la interacción dador-aceptor (I) evoluciona, según el esquema que se propone, hacia la formación del producto final (III). Medidas de conductividad en disolución de los aductos, justifican la evolución de los mismos hacia especies tipo (II). Así los complejos $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, {L=ligando neutro}, forman aductos 1:1 y 1:2 con HgCl_2 del tipo $\text{L}_2(\text{CO})_4\text{Fe}+\text{HgCl}_2$ y $[\text{L}_2(\text{CO})_3\text{FeHgCl}]^+\text{HgCl}_3^-$ (2).

Sin embargo, no siempre se detecta la formación de especies neutras (I)-ó iónicas (II) y en ocasiones el único producto de reacción (III) se forma con eliminación de un mol de ligando neutro (generalmente CO) e incorporación de A y B al átomo central, con lo que se incrementa el número de coordinación. Estas reacciones se denominan de eliminación oxidativa en el sentido de que se da una eliminación de ligandos, a la vez que aumenta el estado de oxidación del átomo metálico.

Es de notable interés, destacar que la basicidad del átomo central es uno de los factores primordiales que determinan el curso de tales reacciones. Así, $(bipy)W(CO)_4$ reacciona con HgX_2 con formación de un compuesto intermedio estable $(bipy)(CO)_4W \cdot 2HgX_2$ ($X=Cl, Br$) que posteriormente pierde CO y da lugar al derivado tricarbónico $(bipy)(CO)_3W(HgX)(X)$. Para el complejo análogo de Mo el aducto intermedio es tan inestable que se obtiene directamente la especie tricarbónica $(bipy)(CO)_3Mo(HgX)(X)$ (3). La reacción con $SnCl_4$ conduce en ambos casos al producto de adición oxidativa $(bipy)(CO)_3Mo(SnCl_3)(Cl)$ y análogo compuesto de W (3).

La interacción de derivados análogos con ligandos fosfina $(difos)M(CO)_4$ con $HgCl_2$ transcurre sin evolución de CO y con formación del aducto $(difos)(CO)_4M \cdot HgCl_2$ (3). Las disoluciones en acetonitrilo presentan una conductividad molar que aumenta por adición de $HgCl_2$. Sobre esta base se postula que el compuesto es del tipo $[(difos)(CO)_4MHgCl]^+Cl^-$.

Todos estos datos nos llevan a la consideración de que dependiendo de la naturaleza de los reactivos, las reacciones (1) y (2) pueden dar lugar a diferentes productos.

En resumen, las interacciones ácido-base del átomo metálico con ácidos apróticos A-B puede conducir a : 1) aductos neutros $L_nM + AB$; 2) compuestos salinos $[L_nM + A]^+B^-$ ó $[L_nM + A]^+AB_2^-$; 3) compuestos de eliminación oxidativa $L_{n-x}M \begin{smallmatrix} A \\ \diagup \\ B \end{smallmatrix}$. El compuesto formado depende de la naturaleza del metal, de la naturaleza de los ligandos que le rodean, del tipo de ácido de Lewis y del disolvente.

1.1.1 Influencia de la naturaleza del metal

Se ha podido determinar en reacciones de complejos que se diferencian únicamente en el átomo central que, dentro de un Grupo, la basicidad aumenta con el número atómico. Este comportamiento es análogo al encontrado en reacciones de protonación (4-6; 7-10). Así, el complejo $(PPh_3)_2Ir(CO)Cl$ interacciona con BF_3 vía átomo central, contrariamente a lo observado en el complejo análogo de Rh (11). De igual manera, el complejo de Ir forma compuestos de coordina

ción con O_2 (12) mientras que el de Rh no.

El $CpMn(CO)_3$ no interacciona con $TiCl_4$ mientras que el correspondiente - de Re interacciona con $TiCl_4$ y el espectro IR indica que se ha formado vfa átomo metálico.

En los arenocomplejos del grupo VI se observa un comportamiento semejante. Así el $MesCr(CO)_3$ (Mes=mesitileno) forma un compuesto de adición con $SnCl_4$ de estabilidad baja, ya que se disocia fácilmente. En los compuestos análogos de Mo y W la estabilidad del aducto formado es mayor. Sobre los datos disponibles se puede establecer que la basicidad varía según la secuencia $Cr < Mo < W$ (13). A conclusiones análogas se llega para otros Grupos $Co < Rh < Ir$ (12,14).

I.1.2 Influencia de la naturaleza del entorno

El desplazamiento de ciertos ligandos por especies con propiedades electro-donantes más marcadas, conduce a un incremento en la basicidad del complejo, al contrario de lo observado con la introducción de ligandos con propiedades electro-aceptoras.

Así, mientras $MesCr(CO)_3$ está en equilibrio con su aducto con $SnCl_4$, los complejos $MesCr(CO)_2(PPh_3)$ dan lugar al aducto en presencia de exceso de $SnCl_4$ (13).

La sustitución de dos grupos CO por dos ligandos fosfina, en $CpMn(CO)_3$, - aumenta su basicidad de manera que interacciona, además de con $SnCl_4$, con ácidos apróticos más débiles como $SbCl_3$, $HgCl_2$ y $GeCl_4$ (15). En todos los casos se observa un desplazamiento de las bandas de tensión $\nu(CO)$ de $100-110\text{ cm}^{-1}$, hacia frecuencias mayores. Dependiendo de las concentraciones relativas, en el espectro IR se observan bandas correspondientes a producto de partida y aducto, ó sólo a esta segunda especie, como sucede en exceso de ácido aprótico.

I.1.3 Influencia del ácido aprótico

Para un complejo de metal de transición, la interacción con los ácidos -

apróticos es tanto más fuerte cuanto mayor sea su acidez. Así, BF_3 no interactúa con $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ mientras que sí interaccionan BCl_3 y BBr_3 , siendo este último el más estable (16, 17). Este hecho experimental concuerda con el aumento de carácter ácido en la serie $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ (18).

Así mismo, en base a su capacidad de interacción con $\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}_2$ (L=ligando neutro) se establece el siguiente orden de acidez $\text{SnCl}_4 \gg \text{SbCl}_3 > \text{HgCl}_2 > \text{GeCl}_4$ (15).

1.2 INTERACCIONES VIA LIGANDOS

Las interacciones con ácidos de Lewis vía ligandos han sido estudiadas para complejos de metales de transición con ligandos halógeno, CO y NO. En los dos últimos ligandos la interacción es a través del átomo de O.

Cuando en halo y carbonilocomplejos hay interacciones vía CO ó halógeno-se observa una disminución en las frecuencias de tensión νCO .

El que se de una interacción $(\text{CO})\text{M} \rightarrow \text{Aceptor}$ ó $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O} \rightarrow \text{Aceptor}$ depende, de la basicidad del par solitario sobre el ligando, de la naturaleza del aceptor y del medio de reacción.

Teniendo en cuenta todos estos factores, el mismo complejo puede interactuar de manera diferente con distintos ácidos de Lewis. En los complejos $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{NO})$ y $\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$, $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ (13) pueden darse interacciones con ácidos de Lewis vía metal, vía oxígeno del CO y vía oxígeno del grupo NO, siendo este último el centro más básico.

El SnCl_4 no reacciona con $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{NO})$ y forma aductos a través del grupo NO con $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{NO})$ dado el mayor carácter básico del oxígeno del grupo NO en el derivado de W. Contrariamente, el SnCl_4 sí forma aductos con $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ vía átomo metálico, que ha visto aumentada su basicidad por la presencia de la fosfina. Este tipo de interacción puede ponerse de manifiesto por espectroscopía IR. En los aductos vía NO la frecuencia de tensión νNO disminuye aproximadamente 200 cm^{-1} , mientras que la frecuencia de tensión νCO aumenta en $40\text{--}70\text{ cm}^{-1}$. En los aductos formados vía átomo metálico las frecuencias de tensión νCO y νNO se desplazan hacia valores mayores en unos 150 cm^{-1} (13). En complejos análogos de W las interacciones se dan vía átomo metálico y vía ligando NO.

De manera análoga a estos datos, se han encontrado otros que justifican la existencia de una coordinación competitiva que hace más compleja la interpretación de interacciones ácido-base.

II. CARACTERISTICAS DE LOS HALUROS DE MERCURIO HgX_2 COMO ACEPTORES DE LEWIS

Los derivados de mercurio R_2Hg y HgX_2 son compuestos coordinativamente insaturados, capaces de formar enlaces adicionales con moléculas dadoras de pares de electrónes, a través de sus orbitales híbridos vacantes. Este comportamiento como ácido de Lewis se ha puesto de manifiesto en la formación de un gran número de aductos con bases tradicionales, como ligandos N-dadores, S-dadores ó P-dadores, así como con complejos de metales de transición. Entre los ejemplos recogidos en la bibliografía de este último tipo de compuestos aparecen con una mayor profusión los obtenidos con carbonilocomplejos de Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Rh, Ir. Las estructuras cristalinas de algunos de estos productos de reacción confirman la existencia de enlaces M-Hg.

En la Tabla I se recogen algunos datos sobre compuestos formados por interacción de complejos de metales de transición con haluros de mercurio.

Tal como se observa en los datos de la Tabla I se forman aductos de composición comprendida entre 1:1 y 1:7. En estado sólido, moléculas adicionales del aceptor ocupan posiciones en el cristal, sin formar enlace directo con la especie dadora, pero participando en interacciones intermoleculares. Esto es particularmente característico de los aductos que forma HgX_2 . En la red cristalina del $Cp_2Ru \cdot 3HgCl_2$ se ha comprobado la existencia de unidades $Cp_2Ru \rightarrow HgCl_2$ y moléculas de $HgCl_2$ (19).

Estudios por difracción de Rayos X de complejos $Cp(CO)_2Co \cdot HgCl_2$ (20, 21) indican la existencia de enlaces covalentes M-M'. Los desplazamientos hacia valores más altos de la frecuencia de tensión ν_{CO} son aproximadamente de 75 cm^{-1} para el complejo 1:1 y de 90 cm^{-1} para los complejos 1:3 análogos, en los que se determina la existencia de especies $[Cp(CO)_2CoHgCl]^+Cl^-$ y 2 moléculas de $HgCl_2$. (22). Los desplazamientos son semejantes a los encontrados para $L_2(CO)_3Fe \cdot HgX_2$ (2).

Por otra parte, es de destacar que en los complejos con haluros de mercurio no existen antecedentes de coordinación a través de pares electrónicos de ligandos tales como CO, NO, N_2 y CN. El único caso de interacción vía ligando co

rrresponde a la coordinación del HgX_2 al S del CS (23).

El uso de estos derivados elimina la competencia coordinativa entre ligan
dos y el metal por el ácido aprótico, simplificando la interpretación de los re
sultados obtenidos.

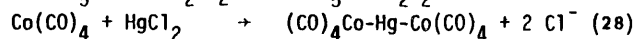
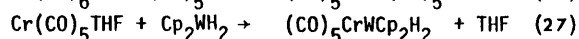
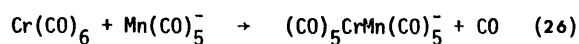
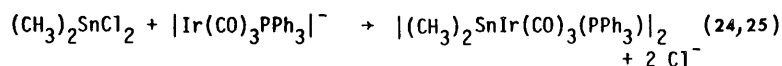
III. FORMACION DE COMPLEJOS M-M' HETERONUCLEAR A TRAVES DE INTERACCIONES METAL-ACIDO DE LEWIS

III.1 TIPOS DE COMPUESTOS

La Tabla I presenta una serie de ejemplos en los que la interacción con HgX_2 de complejos varios, ha dado lugar al aislamiento de productos caracterizados como compuestos heteronucleares. La resolución de la estructura cristalina de algunos de ellos ha puesto de manifiesto la formación de enlaces covalentes M-Hg.

En ella puede observarse que la mayor parte de las reacciones transcurren por interacción directa entre dos compuestos metálicos, ácido y básico, con formación de un aducto simple, mientras que las reacciones con pérdida de ligandos del complejo básico o del haluro de mercurio, son menos contempladas entre estos ejemplos.

Sin embargo, la formación de compuestos heteronucleares, a través de las reacciones de desplazamiento de ligandos por un complejo metálico, han sido quizás más desarrolladas. Así las siguientes reacciones constituyen ejemplos diferentes de ello.



Muchas reacciones de desplazamiento nucleofílico pueden proceder vía formación de aductos intermedios o estados de transición $\text{S}_{\text{N}}2$ análogos a los descritos en reacciones orgánicas.

La formación de aductos simples entre bases metálicas y ácidos de Lewis-coordinativamente insaturados, como haluros de Hg ó B, está íntimamente relacionada con las reacciones que llevan a desplazamientos nucleófilos.

TABLA I

INTERACCION DE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICION CON HALUROS DE MERCURIO.

SUSTANCIAS INICIALES	COMPOSICION DEL ADUCTO	ESTRUCTURA PROPUESTA
$(\text{Me}_3\text{-C}_6\text{H}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3 + \text{HgCl}_2$	1:2	$(\text{Me}_3\text{-C}_6\text{H}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$
$(\text{Me}_3\text{-C}_6\text{H}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3 + \text{HgX}_2$ $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$	1:1	$(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO})_3\text{MoHgX}_2$
$(\text{bipy})\text{W}(\text{CO})_4 + \text{HgX}_2$ $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$	1:2	$(\text{bipy})(\text{CO})_4\text{W} \cdot 2\text{HgCl}_2$
$(\text{bipy})\text{Mo}(\text{CO})_4 + \text{HgX}_2$ $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$	-	$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{W}(\text{X})(\text{HgX})$
$(\text{difos})_2\text{M}(\text{CO})_2 + \text{HgX}_2$ $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	1:2	$ (\text{difos})_2\text{M}(\text{CO})_2(\text{HgX}) ^+ \text{HgX}_3^-$
$\text{CpMn}(\text{CO})_3\text{L} + \text{HgCl}_2$ $\text{L}=\text{PPh}_3, \text{AsPPh}_3$	1:4-5	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{LMnHgCl}_2$
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{HgCl}_2$	1:1, 1:2	-
$\text{Cp}_2\text{Fe} + \text{HgX}_2$ $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$	1:7	-
$\text{trans-}[(\text{PPh}_3)_3\text{M}(\text{CO})_3] + \text{HgX}_2$ $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	1:2	$ (\text{PPh}_3)_2\text{M}(\text{CO})_3(\text{HgX}) ^+ \text{HgX}_2^-$
$\text{Cp}_2\text{Ru} + \text{HgX}_2$	1:1	$\text{Cp}_2\text{Ru-HgBr}_2$
$\text{Cp}_2\text{Os} + \text{HgX}_2$	1:2	$\text{Cp}_2\text{Os-HgCl}_2$
$\text{CpCoL}_2 + \text{HgCl}_2$	1:1	$\text{CpL}_2\text{Co-HgCl}_2$
$\text{CpIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3) + \text{HgCl}_2$	1:1	$\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Ir-HgCl}_2$
$(\text{EPh}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{HgX}_2$ $(\text{E}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$	1:1	$(\text{EPh}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe-HgX}_2$

Un ejemplo característico se da en la formación de complejo entre CpCo(CO)_2 y HgCl_2 en el que a través de estudios de difracción de Rayos X se ha establecido que contiene un enlace Hg-Co y ambos cloros asociados al mercurio que, a su vez, interacciona a mayor distancia con los dos átomos de Cl de la molécula vecina Fig. 1 (20,21).

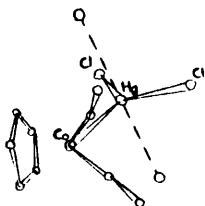


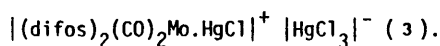
FIG. 1

La formación de este complejo va acompañada por un incremento de 50 cm^{-1} en ν_{CO} y un descenso de 100 cm^{-1} en $\nu_{\text{Hg-Cl}}$.

Por otra parte no debemos olvidar que, entre los compuestos intermetálicos más antiguamente preparados, se encuentran los denominados sales de metales pesados de carbonilos aniónicos como los complejos $\text{Hg}[\text{Co(CO)}_4]_2$ o $\text{Hg}[\text{Mo(CO)}_3(\text{Cp})]_2$ que se conocen desde los años 50. A pesar de constituir unos de los ejemplos iniciales de complejos bimetalicos, su estudio tanto por espectroscopía de RMN ^{199}Hg como la elucidación de sus estructuras cristalinas no ha sido realizado hasta los años recientes.

El problema mayor al proponer el tipo de interacción complejo-haluro de mercurio, es la consideración de si el haluro ha sido o no desplazado. Las aproximaciones clásicas, tales como las medidas de conductividad están limitadas debido a la labilidad y baja solubilidad de los aductos en los disolventes adecuados.

Otra complicación surge del hecho de encontrar frecuentemente dos o más moléculas de haluro de mercurio por mol de metal básico, ya que en muchas ocasiones, las moléculas adicionales pueden encontrarse como moléculas de red no coordinadas. Por ejemplo en el compuesto $[\text{Cp(CO)}_2\text{Co}] \cdot 2\text{HgX}_2$ existe 1 mol de HgX_2 de red, mientras que el $(\text{difos})_2(\text{CO})_2\text{Mo} \cdot 2\text{HgCl}_2$ se ha formulado como



A pesar de estas situaciones más o menos complicadas, se han descrito muchos haluros de mercurio complejos que pueden clasificarse bajo alguna de estas tres denominaciones :

- I) Aduetos simples.- Si en su formación no se produce la eliminación de ninguno de los grupos unidos a los diferentes metales que interaccionan. -
Por ejemplo : $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RhHgCl}_2$ (29) y $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{FeHgCl}_2$ (30).
- II) Productos formados por eliminación de uno o varios ligandos del sustrato básico o uno o dos de los haluros del sustrato ácido HgX_2 . Por ejemplo : la formación de $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{HgX})_2$ (31) a partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y HgX_2 o la de $(\text{CO})_3\text{NNM}(\text{HgX})_2$ (32) a partir de HgX_2 y $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$.
- III) Compuestos con enlaces $\text{M}_{\text{tr}}-\text{Hg}-\text{M}_{\text{tr}}$ denominados comunmente sales simétricas y que proceden de la interacción de complejos metálicos básicos y HgX_2 con eliminación de ambos grupos haluro o pseudohaluro (33).

En suma, los complejos con haluros de mercurio pueden implicar desplazamientos parcial o total del haluro, con formación de compuestos con enlace $\text{M}_{\text{tr}}-\text{HgX}$ ó $\text{M}_{\text{tr}}-\text{Hg}-\text{M}_{\text{tr}}$ o bien con retención de ambos grupos haluro para formar haluros simples HgX_2 .

El hecho de que se favorezca uno u otro tipo de reacción parece depender de la fuerza de la base metálica.

III.2 ANTECEDENTES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCOPIA IR

La evidencia más directa de la formación de enlaces heteronucleares - en complejos metálicos la proporciona, sin lugar a dudas, el conocimiento de - las distancias de enlace a través de la resolución de sus estructuras cristali - nas.

En ausencia de datos estructurales, el criterio principal de la forma - ción de estos compuestos, procede de los datos de espectroscopía IR. En este - sentido, los complejos con ligandos CO han sido investigados ampliamente debi - do a que las frecuencias de vibración de tensión de dicho enlace son extremada - mente sensibles al cambio de estado de oxidación formal del átomo metálico. La interacción de la molécula de aceptor con el átomo central, conduce a un incre - mento en la frecuencia de tensión ν_{CO} asociado con una disminución de la densi - dad electrónica del átomo metálico, que revierte en un debilitamiento del enla - ce $d(\pi)M \rightarrow p(\pi^*) CO$ con el consiguiente aumento del orden de enlace $C \equiv O$.

Igual que en el caso de las reacciones de protonación que implican el - átomo central, los desplazamientos de tales frecuencias son característicos de una coordinación del átomo metálico al ácido de Lewis.

Si se verifican otros tipos de coordinación del aceptor, se observan di - ferentes modificaciones en el espectro IR como ya se ha comentado anteriormen - te.

La asignación de las frecuencias de tensión $\nu_{M-M'}$ constituyen, por otra - parte, un buen argumento de la existencia de tales enlaces. No obstante, su - rango de aparición, generalmente inferior a 200 cm^{-1} , presenta dificultades en muchos aspectos.

El estudio IR puede constituir una buena evidencia de la formación de - compuestos intermetálicos con enlace heteronuclear, y los datos estructurales - obtenidos en especies análogas pueden servir como elementos de notable inte - rés.

Las estructuras cristalinas de los principales tipos de compuestos mencionados han comenzado a resolverse en años recientes. Así, los complejos de Mo del tipo $(NN)(CO)_3Mo.HgX_2$ procedentes de la reacción de $NNMo(CO)_4$ con $HgCl_2$ presentan, como se ha puesto de evidencia en la resolución de la estructura, coordinación del Hg al átomo de Mo a través de un enlace Mo-HgX y la existencia de un enlace adicional Mo-X según puede observarse en la Fig. 2.

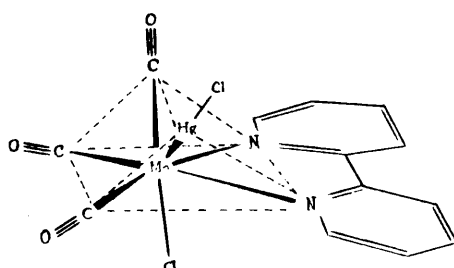


FIG. 2

El compuesto resultante responde a un entorno heptacoordinado del átomo de Mo con geometría correspondiente a un prisma trigonal apicado. La distancia de enlace Mo-Hg = 2,70 Å, justifica la formación de un enlace.⁽¹⁾

La variación encontrada en las frecuencias de tensión ν_{CO} (3) está de acuerdo con un aumento del estado de oxidación formal del átomo metálico.

En 1977 se determinó la estructura cristalina de la sal simétrica $Hg[Mo(CO)_3(Cp)]_2$ (34), obtenida mediante la reacción directa del carbonilato metálico con $Hg(CN)_2$.

El espectro IR de dicha sal, muestra la ausencia de bandas correspondientes a los enlaces CN y que la posición y forma de las bandas atribuidas a las vibraciones de tensión ν_{CO} se interpretan en función de la existencia de enlaces lineales Mo-Hg-Mo (35).

La estructura cristalina de dicho compuesto, Fig. 3 evidencia la formación de dichos enlaces colineales Mo-Hg-Mo con distancias de enlace Mo-Hg = 2,74 Å inferior a la suma de los radios covalentes de Mo y Hg obteni-

dos a partir de datos sobre $[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ y diferentes sales de mercurio simétricas (36).

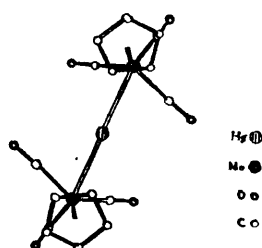


FIG. 3

Una nueva especie compleja con enlaces Mo-Hg ha sido preparada a través de la reacción de asimetrización



El nuevo derivado (37) presenta en su espectro IR las vibraciones características de los grupos CO en los intervalos análogos a los de casos mencionados. Las frecuencias de tensión $\nu_{\text{Hg-X}}$ aparecen desplazadas, respecto a los de los productos de partida, en intervalos semejantes a los de la especie heptacoordinada $(\text{NN})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{HgX})(\text{X})$ comentada anteriormente.

La resolución de su estructura cristalina justifica, también en este caso, la formación de enlaces Mo-Hg con distancias de enlace de 2,76 Å y de 2,69 Å para el compuesto análogo de W, lo cual supone una interacción mayor que en anteriores compuestos (38).

Datos termodinámicos sobre las interacciones de diferentes carbonilos de Mo y W con haluros de mercurio justifican que las interacciones más fuertes se presentan en los compuestos del tipo $(\text{Mes})\text{M}(\text{CO})_3$ lo cual parece ser indicativo del aumento de basicidad del metal por el ligando π -areno (39).

Por último, es de interés comentar que recientemente se han preparado complejos intermetálicos del tipo $\text{Cp}_2\text{M}(\text{HgX})_2$ mediante reacciones de desplaza-

miento de H en los hidrurocomplejos Cp_2MH_2 por haluros o pseudohaluros de mercurio.

Cuando la reacción se ha llevado a cabo con $\text{Hg}(\text{CN})_2$ tiene lugar la formación de compuestos $\text{Cp}_2\text{M}(\text{HgX})_n$ a los que se atribuye la existencia de dos unidades Cp_2M por átomo de Hg en especies polímeras o tetrámeras (40).

La reacción de los anteriores compuestos con ligandos S-dadores, conduce a nuevos complejos del tipo $[\text{Cp}_2\text{MoHg}(\text{SR})]\text{X}$. Datos estructurales para estos compuestos han puesto de manifiesto la formación de nuevos enlaces Hg-Mo-Hg con distancias de 2,67 Å y 2,68 Å respectivamente.

Todas las consideraciones anteriores nos han llevado a establecer una serie de generalizaciones que se resumen a continuación :

- Los haluros de mercurio actúan como ácidos apróticos frente a complejos metálicos básicos a través de una interacción directa con el átomo central. El uso de dichos derivados elimina la posibilidad de interacciones vía ligando.

- La formación de compuestos con enlaces $\text{M}_{\text{tr}}\text{-Hg}$ se ha puesto de manifiesto preferentemente mediante interacciones con haluros de mercurio de carbonilo complejos de metales de transición.

- Los bajos estados de oxidación aumentan la basicidad del metal. Así, - los ejemplos más frecuentemente encontrados corresponden a los estados 0 y + 1.

- Los ligandos con propiedades electrodonantes incrementan la basicidad del átomo metálico.

- La basicidad del complejo de metal de transición se incrementa al descender en un Grupo del Sistema Periódico.

- En la interacción de complejos básicos con ácidos de Lewis ocurren fre

cuentemente cambios estructurales significativos.

- En función de la basicidad del complejo metálico, la interacción con el haluro de mercurio puede dar lugar o no al desplazamiento de uno o dos de los haluros enlazados al mercurio, con formación de compuestos de los tipos $M_{tr}-Hg-M_{tr}$ ó $M_{tr}-HgX$ ó $M_{tr}-HgX_2$.

Todas estas consideraciones tienen implicaciones directas, tanto en las características estructurales, como en los espectros vibracionales y electrónicos de los productos obtenidos, razón por la cual son las técnicas físicas más adecuadas para la identificación de los mismos.

Sobre estas bases se plantea el estudio del comportamiento de carbonilo-complejos de Mo y W con ligandos de diferentes características electrodonantes, frente a haluros y pseudohaluros de Hg (II).

El comportamiento de $Hg(CN)_2$ y $Hg(SCN)_2$ frente a complejos básicos ha sido muy poco investigado, en especial para el segundo derivado. Teniendo en cuenta la polaridad de los enlaces Hg-X son de esperar ciertas diferencias en las reacciones con los mismos sustratos básicos.

Por otra parte, así como son conocidas las interacciones de los tetracarbonilocomplejos $NNM(CO)_4$ con los ácidos de Lewis HgX_2 , no existen datos sobre el comportamiento de las especies análogas tricarbónicas $NNLM(CO)_3$, en las que por propia naturaleza son de esperar que sean menos favorecidas las reacciones con eliminación de CO. La investigación del comportamiento de tales especies permite introducir modificaciones sobre la basicidad del átomo metálico en función de las características del ligando L.

Así mismo, se ensayan nuevas reacciones de tricarbonil- π -ciclopentadienilocomplejos con sustituyentes en el anillo ciclopentadienilo, con ánimo de intentar la formación de nuevas sales con enlace $M_{tr}Hg-M_{tr}$, sobre las bases estructurales ya conocidas para los compuestos análogos con Cp.

El trabajo recoge el estudio de las reacciones con haluros y pseudohalu -

ros de mercurio con los carbonilocomplejos de Mo y W siguientes:

- $(NN)M(CO)_4$ NN= ligando bidentado, dador por N, de características -
dadoras diferentes como bipy, phen y dmp
- $(NN)(L)M(CO)_3$ L= ligando N ó P dador
- $(N)_3M(CO)_3$ N= ligando monodentado N dador
- $(\pi-L)M(CO)_3$ π -L= ligandos del tipo π -CH₃C₅H₄

I. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA.

HEXACARBONILOS DE MOLIBDENO (O) Y WOLFRAMIO (O).

Productos comerciales de las casas Ventron y Merck.

LIGANDOS.

Para la preparación de los productos de partida se utiliza como ligandos:

- 2,2'-bipiridina. Producto comercial de la casa Scharlau-Ferosa.
- 1,10-fenantrolina. Producto comercial de la casa Scharlau-Ferosa.
- 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina. Producto comercial de la casa Fluka.
- Piridina. Producto comercial de la casa Carlo Erba.
- Trifenilfosfina. Producto comercial de la casa Merck.
- Metilciclopentadieno dimero. Producto comercial de la casa Fluka.

HALUROS Y PSEUDOHALUROS DE MERCURIO. HgX_2

Todos los haluros ($HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2) y pseudohaluros $[Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2]$ son productos comerciales de la casa Merck. -

CARBONILOCOMPLEJOS SUSTITUIDOS.

A) TETRACARBONILOCOMPLEJOS DE FORMULA $(NN)M(CO)_4$

Se han obtenido por reacción directa del hexacarbonilo y el ligando NN -
dador en disolventes y condiciones determinadas para cada caso.

2.2'-bipiridina-tetracarbonilmolibdeno (O). $bipyMo(CO)_4$

Se ha preparado según el método descrito por M.B. Stiddard (41). El procedimiento de obtención consiste en calentar, a la temperatura de reflujo del tolueno y en atmósfera de N_2 , el hexacarbonilo de molibdeno y el ligando 2.2'-bipiridina (bipy) hasta que cesa el desprendimiento de CO. Por enfriamiento preci

pita bipyMo(CO)_4 que se identifica por su espectro IR. (Fig. 4 ; Tabla VI).

2.2'-bipiridina-tetracarbonilwolframio (0). bipyW(CO)_4

Este producto se ha preparado por reacción del W(CO)_6 con el ligando 2.2'-bipiridina, según el método descrito por Hieber y Romberg (42). Se ha tomado su espectro IR (Fig. 5 ; Tabla VI) ya que se ha encontrado incompleto en la bibliografía.

1.10-fenantrolina-tetracarbonilmolibdeno (0). phenMo(CO)_4

Este compuesto se ha preparado por el procedimiento descrito (43). Se ha tomado su espectro IR (Fig. 6 ; Tabla VI).

1.10-fenantrolina-tetracarbonilwolframio (0). phenW(CO)_4

Este compuesto se ha obtenido por el método de Hieber y Romberg (42) y se ha identificado por su espectro IR. (Fig. 7 ; Tabla VI).

2.9-dimetil-1.10-fenantrolina-tetracarbonilmolibdeno (0). dmpMo(CO)_4

Este compuesto, no descrito hasta ahora, se ha preparado por el siguiente procedimiento:

El hexacarbonilo de Mo (1,3g.; 5mmol) se suspende en xileno recién destilado y se adiciona, en atmósfera de N_2 , la cantidad equivalente del ligando 2.9-dimetil-1.10-fenantrolina (1,09g. ; 5 mmol). La mezcla se calienta en baño de silicona a 120° y se mantiene en agitación hasta que cesa el desprendimiento de CO. La disolución, de color rojo, se deja llegar a temperatura ambiente y el producto que precipita se filtra, se lava con alcohol etílico y éter de petróleo y por último se seca a alto vacío.

El producto así obtenido, de color naranja, se sublima para eliminar restos de Mo(CO)_6 . Se obtienen 1,90g. (R = 91%). A 130° comienza a descomponer

sin fundir y a 140° la descomposición es total.

Los datos analíticos de C,H,N, y Mo están de acuerdo con la formulación dada (Tabla II). El espectro IR (Fig. 8 ; Tabla VI) presenta las vibraciones características de los ligandos con las modificaciones propias de la coordinación.

2.9-dimetil-1.10-fenantrolina-tetracarbonilwolframio. dmpW(CO)_4

El procedimiento seguido para la obtención de este producto, no descrito hasta ahora, es análogo al dado por Hieber y Mühlbauer (43).

En una ampolla se introducen 2g. de W(CO)_6 (5,6 mmol); 1,3g. de 2.9-dimetil-1.10-fenantrolina (5,6 mmol) y 40 ml. de etanol recién destilado, cerrándose al vacío. La ampolla se mantiene durante 48 horas en estufa a 110°.

El producto así obtenido, se filtra, se lava con etanol y por último se sublima para eliminar el posible resto de W(CO)_6 . El compuesto es de color rojo; descompone, sin fundir, a 220° y sus datos analíticos están de acuerdo con la formulación. (Tabla).

Se obtienen 1,92g. (R=68%). En la Fig. 9 se encuentra su espectro IR y en la Tabla VI se recogen las asignaciones de las frecuencias de absorción, junto con las de los otros compuestos análogos con fines de comparación y discusión.

B) TRICARBONILOCOMPLEJOS DE FORMULA $(\text{NN})(\text{py})\text{M(CO)}_3$

2.2'-bipiridina-tricarbonil-piridinmolibdeno (0). $(\text{bipy})(\text{py})\text{Mo(CO)}_3$

Se ha obtenido según el método previamente descrito (44,45). El procedimiento consiste en calentar a 120°, en atmósfera de N_2 , el bipyMo(CO)_4 y la piridina. El compuesto funde a 340°, igual que el dado en bibliografía para la especie pura. Se toma el espectro IR. (Fig. 10) que se asigna más adelante.

2.2'-bipiridina-tricarbonil-piridinwolframio (0). (bipy)(py)W(CO)₃

Se ha preparado según el método descrito en bibliografía (46), que consiste en hacer reaccionar en tetralina a 200° el bipyW(CO)_4 y la piridina. Se ha registrado su espectro IR, que se encuentra en la Fig. 11 y los valores numéricos de las frecuencias de absorción se recogen en la Tabla VII junto a su asignación.

1.10-fenantrolina-tricarbonil-piridinmolibdeno (0). (phen)(py)Mo(CO)₃

Ha sido preparado por el método de Hieber y Mühlbauer (43) por reacción directa del Mo(CO)_6 y el ligando 1.10-fenantrolina en medio piridina. El producto obtenido funde a 306° que es coincidente con el de la bibliografía (45). Se ha registrado, como en los otros casos, el espectro IR que se encuentra en la Fig. 12. La Tabla VII recoge los valores numéricos correspondientes y su asignación.

1.10-fenantrolina-tricarbonil-piridinwolframio (0). (phen)(py)W(CO)₃.

Este compuesto se ha preparado según el método bibliográfico (42) por reacción, en ampolla sellada, del W(CO)_6 y los ligandos 1.10-fenantrolina y piridina. Ha sido identificado por el espectro IR. (Fig. 13; Tabla VII) y ampliado su estudio con otras técnicas.

C) TRICARBONILOCOMPLEJOS DE FORMULA $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{M(CO)}_3$

2.2'-bipiridina-tricarbonil-trifenilfosfinamolibdeno (0). (bipy)(PPh₃)Mo(CO)₃

Se ha preparado según el método descrito (45) por reacción directa del bipyMo(CO)_4 y PPh_3 en xileno recién destilado. El producto obtenido funde a 265°, que es el valor dado en bibliografía para la especie pura. La Tabla VIII recoge los valores numéricos y las asignaciones de las frecuencias de absorción. La Fig. 14 muestra la curva de absorción IR.

2.2-bipiridina-tricarbonil-trifenilfosfinawolframio (0). (bipy)(PPh₃)W(CO)₃

Este compuesto se prepara por un método análogo al del (bipy)(py)W(CO)₃ (46) que consiste en calentar a la temperatura de reflujo de la tetralina, - bipyW(CO)₄ y PPh₃. El compuesto obtenido funde a 275° y su espectro IR se muestra en la Fig. 15. La Tabla VIII recoge su asignación.

1.10-fenantrolina-tricarbonil-trifenilfosfinamolibdeno (0). (phen)(PPh₃)Mo(CO)₃

El complejo se ha preparado según el método de L.W. Honk y G.R. Dodson - (45). El producto es identificado por el p.F. 310°; el espectro IR se encuentra en la Fig. 16. La Tabla VIII recoge los valores numéricos de las frecuencias y su asignación.

1.10-fenantrolina-tricarbonil-trifenilfosfinawolframio(0). (phen)(PPh₃)W(CO)₃

Se ha preparado por reacción, en ampolla cerrada, del W(CO)₆ y los ligandos 1.10-fenantrolina y trifenilfosfina con etanol como medio de reacción. Este compuesto ha sido obtenido previamente por irradiación de una mezcla de - phenW(CO)₄ y PPh₃ en benceno (47). El espectro IR del compuesto se encuentra en la Fig. 17 y sus valores numéricos y asignaciones en la Tabla VIII.

D) TRICARBONILOCOMPLEJOS DE FORMULA (N)₃M(CO)₃

Tricarbonil-tripiridinmolibdeno (0). (py)₃Mo(CO)₃

Se ha preparado según el método de Hieber y Mühlbauer (43). El procedimiento consiste en calentar a reflujo el hexacarbonilo de Mo y la piridina, en exceso de esta. Se identifica por su espectro IR. (Fig. 18 ; Tabla VII).

Tricarbonil-tripiridinwolframio (0). (py)₃W(CO)₃

El complejo se sintetiza según el método de la bibliografía (42) por - reacción directa del hexacarbonilo y la piridina. El espectro IR (Fig. 19 ; Ta

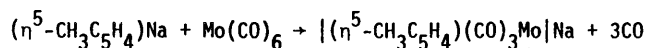
bla VII), se registra para su identificación y estudio.

E) CARBONILATO COMPLEJO DE FORMULA $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$

Tricarbonil-metilciclopentadienuro de Molibdeno(0). $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$

La preparación del compuesto se ha llevado a cabo según el procedimiento descrito por King y Stone (48) mediante la adición de una cantidad estequiométrica de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a una disolución en THF del anión metil-ciclopentadienuro sódico.

La reacción que tiene lugar se esquematiza a continuación:



El método seguido consiste en la formación de una dispersión de sodio en p-xileno y posterior adición a la misma de exceso de metilciclopentadieno, - previo cambio del disolvente por THF. La reacción se considera finalizada después de doce horas de agitación.

Después de formado el metilciclopentadienuro sódico, se hace reaccionar con la catidad estequimétrica de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y se mantiene la mezcla a reflujo bajo agitación hasta que cesa la evolución de CO. La disolución toma una coloración rojiza que indica la formación de la sal $[(\text{MeCp})(\text{CO})_3\text{Mo}]\text{Na}$. El producto - no se aísla y se mantiene la disolución en frío para su utilización posterior.

Para la reacción se ha utilizado un recipiente de 500 ml. con dispositivo de entrada N_2 y condensador de reflujo.

Todas las operaciones se han llevado a cabo bajo N_2 seco.

TABLA II. PROPIEDADES, CONDICIONES DE REACCIÓN Y DATOS ANALÍTICOS DE LOS TETRACARBONILCOMPLEJOS.

Compuesto	Color	Pf. °C	Tiempo de reacción	R %	%C	Análisis.		%M
						%H	%N	
bipy Mo(CO) ₄	Rojo cereza	150-170	1 h.	84	45.93 (46.18)	2.18 (2.20)	7.63 (7.69)	25.70 (26.35)
bipy W(CO) ₄	Granate	230	10 h.	93	36.82 (37.20)	1.76 (1.77)	6.08 (6.19)	39.87 (40.67)
phen Mo(CO) ₄	Rojo	190-200	2 h.	51	49.30 (49.50)	2.00 (2.06)	6.98 (7.21)	24.20 (24.71)
phen W(CO) ₄	Granate	240-260	36 h.	84	39.98 (40.36)	1.63 (1.68)	5.47 (5.88)	38.10 (38.62)
dmp Mo(CO) ₄	Naranja	130-140	3 h.	91	52.11 (51.89)	2.87 (2.88)	6.74 (6.72)	22.33 (23.05)
dmp W(CO) ₄	Rojo oscuro	220	48 h.	68	43.01 (42.88)	2.34 (2.38)	5.59 (5.55)	35.81 (36.47)

* Descomposición.

TABLA III. PROPIEDADES, CONDICIONES DE REACCION Y DATOS ANALITICOS DE LOS TRICARBONILOCOMPLEJOS.

Compuesto	Color	Pf. °C	Tiempo de reacción	R %	%C	%H	%N	%M
(py) ₃ Mo(CO) ₃	Amarillo	160*	5 h.	62	51.07 (51.82)	3.45 (3.59)	9.81 (10.07)	22.03 (23.00)
(py) ₃ W(CO) ₃	Amarillo-naranja	147-150*	8 h.	73	42.10 (42.80)	2.86 (2.97)	7.99 (8.31)	35.83 (36.40)
(bipy)(py)Mo(CO) ₃	Negro	340	1 h.	91	51.67 (52.06)	3.18 (3.13)	9.89 (10.11)	22.97 (23.10)
(bipy)(py)W(CO) ₃	Negro brillante	283*	2 h.	95	42.07 (42.97)	2.39 (2.58)	7.99 (8.35)	35.98 (36.54)
(phen)(py)Mo(CO) ₃	Negro	306	2 h.	90	54.12 (54.70)	2.89 (2.96)	9.17 (9.56)	21.03 (21.84)
(phen)(py)W(CO) ₃	Negro	260*	48 h.	62	45.10 (45.56)	2.50 (2.47)	7.83 (7.97)	34.13 (34.88)
(bipy)(PPh ₃)Mo(CO) ₃	Purpura	265	2 h.	91	61.74 (62.23)	3.72 (3.84)	4.17 (4.68)	---
(bipy)(PPh ₃)W(CO) ₃	Morado	275	2 h.	90	53.70 (54.26)	3.40 (3.35)	3.98 (4.08)	---
(phen)(PPh ₃)Mo(CO) ₃	Purpura	310	2 h.	85	63.10 (63.74)	3.68 (3.70)	4.51 (4.50)	---
(phen)(PPh ₃)W(CO) ₃	Morado	255*	24 h.	47	54.92 (55.75)	3.51 (3.24)	3.76 (3.94)	---

* descomposición.

TABLA IV. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LOS TETRACARBONILOCOMPLEJOS.

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro.	C. específica $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Ω_M $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
bipy $\text{Mo}(\text{CO})_4$	DMFA	$6.47 \cdot 10^{-4}$	$1.24 \cdot 10^{-6}$	1.92
bipy $\text{W}(\text{CO})_4$	DMFA	$7.34 \cdot 10^{-4}$	$3.29 \cdot 10^{-6}$	4.48
phen $\text{Mo}(\text{CO})_4$	DMFA	$5.25 \cdot 10^{-4}$	$2.91 \cdot 10^{-5}$	5.54
phen $\text{W}(\text{CO})_4$	DMFA	$1.43 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-6}$	1.05
dmp $\text{Mo}(\text{CO})_4$	DMFA	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$6.31 \cdot 10^{-6}$	5.54
dmp $\text{W}(\text{CO})_4$	DMFA	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$2.36 \cdot 10^{-6}$	1.67

TABLA V. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LOS TRICARBONILOCOMPLEJOS.

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro.	C. específica $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	κ_M $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$(\text{py})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	Acetone	10^{-4}	$5.05 \cdot 10^{-5}$	5.05
$(\text{py})_3\text{W}(\text{CO})_3$	Acetone	10^{-4}	$1.59 \cdot 10^{-6}$	15.9
$(\text{bipy})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$	DMFA	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^{-5}$	10.23
$(\text{bipy})(\text{py})\text{W}(\text{CO})_3$	DMFA	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$4.21 \cdot 10^{-6}$	3.66
$(\text{phen})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$	DMFA	$9.11 \cdot 10^{-4}$	$1.40 \cdot 10^{-5}$	15.40
$(\text{phen})(\text{py})\text{W}(\text{CO})_3$	DMFA	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$4.73 \cdot 10^{-6}$	3.85
$(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$	DMFA	$1.12 \cdot 10^{-3}$	$3.16 \cdot 10^{-5}$	28.2
$(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{W}(\text{CO})_3$	DMFA	$9.47 \cdot 10^{-4}$	$4.46 \cdot 10^{-6}$	4.71
$(\text{phen})(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$	DMFA	$1.19 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^{-5}$	14.14
$(\text{phen})(\text{PPh}_3)\text{W}(\text{CO})_3$	DMFA	$8.87 \cdot 10^{-4}$	$5.83 \cdot 10^{-6}$	6.57

TABLA VI. ESPECTROS IR DE LOS COMPLEJOS $(\text{NH})\text{M}(\text{CO})_6$ [NH = bipy, phen, dme; M = Mo, W]

bipyMo(CO) ₆	bipyW(CO) ₆	phenMo(CO) ₆	phenW(CO) ₆	dmpMo(CO) ₆	dmpW(CO) ₆	Asignación
2000 w	1998 w	2000 w	1995 w	2006 w	2000 w	ν_{CO}
1912 f	1897 f	1908 w	1897 w	1903 w	1900 w	
1865 f	1855 f	1860 w	1863 w	1860 w	1852 w	
1810 f	1800 f	1817 w	1840 w	1810 w	1804 w	
			1622 d	1618 d	1622 d	ν_{CC}
1592 w	1590 w	1590 h	1575 d	1582 d	1587 d	
1542 d		1507 d	1508 d	1500 w	1498 w	
1462 w	1465 f	1490 h	1487 h			
1433 w	1432 w	1440 d	1447 d	1443 f	1443 f	ν_{CN}
1426 h	1423 h	1420 f	1425 f	1420 h	1422 w	
1412 h	1408 h	1410 f	1408 f	1405 h	1410 h	
		1335 d	1339 d	1366 d	1370 w	
				1340 d	1345 w	
1308 w	1306 w		1312 f		1298 d	ν_{CCC}
1272 d	1259 d		1290 d		1290 d	
1250 d	1247 d	1215 d	1218 d			
1235 d	1230 d	1202 d	1207 w	1202 d	1208 d	
1168 d	1165 d		1197 d	1188 d	1192 d	ν_{CCH}
1150 d	1147 d	1138 f	1139 f	1157 f	1158 f	
				1143 h	1145 h	
1110 d	1105 d		1093 d	1099 d	1100 d	
1082 d	1080 d	1048 d				$\nu_{\text{CCC}} + \nu_{\text{CC}}$
1037 d	1030 d	1030 d		1022 d	1030 d	
995 d	987 d		985 d		999 d	
968 d			963 d	978 d	982 w	ν_{CH}
960 w	958 w	943 w	947 w	952 d	968 d	
885 d	870 d	842 w	843 w	850 w	855 w	
802 w	800 d	823 h	825 h	835 h	837 h	
795 w	795 w	799 d	792 d	808 d	810 d	$\nu_{\text{CCH}} + \nu_{\text{CC}}$
738 h	735 h	768 w	769 w	785 d	790 d	
729 w	728 w	737 h	732 h			
718 h	715 h	722 f	720 f	727 w	718 w	
		685 d		695 d	714 d	$\nu_{\text{CCH}} + \nu_{\text{CC}}$
650 w	647 h			685 d	690 d	
643 d	640 d	639f-623w	622 f	648 w	647d, 652w 642 f	
632 f	620f, 612w, 608w					
593 f	580 w	598 f	585 w	602 f	592 w	ν_{HCO}
572 f	569 f	577 f	575 f	580 f	578 f	
543 f	554 f	545 f	580 w	562 f	568 f	
			550 w	545 w	548 w	
479 d	500 d	502 w	503 w	495 d	508 d	$\nu_{\text{CCH}} + \nu_{\text{CC}}$
460 w	480 w	470 d	488 w	465 h	490 h	$\nu_{\text{HCO}} \nu/\rho$ ν_{HCO}
446 w	450 w	455 d	460 w	458 w	482 w	
417 w	420 w	425 w	407 d	412 h	412 w	
404 w	401 d	400 w	400 h	402 h		
388 w	378 h	392 d	395 h	395 w		ν_{HCO}
365 w	370 w	362 w	362 w	352 w	365 w	

TABLA VII. ESPECTROS IR DE LOS COMPLEJOS $(NN)(PY)M(CO)_3$ Y $(PY)_3M(CO)_3$ [NN= bipy, phen: M= Mo, W]

$(bipy)(py)Mo(CO)_3$	$(bipy)(py)W(CO)_3$	$(phen)(py)Mo(CO)_3$	$(phen)(py)W(CO)_3$	$(py)_3Mo(CO)_3$	$(py)_3W(CO)_3$	Asignación
1885 mf	1875 mf	1890 mf	1875 mf	1890 mf	1880 mf	ν_{CO}
1847 h	1837 h		1780 h	1875 h	1860 h	
1755 mf	1745 mf	1750 mf	1740 mf	1850 mf	1838 mf	
1593 m	1595 m	1590 d	1585 d	1593 m	1590 m	
1477 m	1477 m	1478 m	1476 m	1476 f	1473 f	ν_{CC}
1462 m	1462 m					
1435 f	1438 f	1437 m	1435 m	1435 mf	1432 mf	
1422 d	1425 m	1418 m	1418 m			
1343 m	1345 m	1408 d	1405 m			
		1348 d		1348 m	1343 m	
1302 m	1305 m					δ_{CH}
1273 m	1272 m					
1228 d	1228 d	1210 m	1208 m	1228 m	1222 m	
1205 m	1207 m	1200 d	1197 m	1208 m-1203 m	1208m-1199 m	
1167 d						
1150 m-1143 h	1153 m-1145 h	1139 m	1137 m	1148 m	1143 m	
1110 d-1100 h	1112 d	1083 d	1080 d	1120 d	1125 d	
1057 m	1058 m	1057 d	1045 m	1060 f	1057 f	
1038 d	1040 d			1035 m	1032 m	
1013 d	1015 m			1003 d	1000 d	
995 dd	997 d	988 d	995 d	978 d	975 d	ν_{CH}
975 d	978 d	975 d	973 d	973 d	968 d	
963 d	963 d					
888h-882 d	890h-882 d			877 f	873 f	
		838mf -825 h	838 mf			
		793 m	790 m			
		767 f	768 f			
760 mf	760 mf	760 m	760 m			
748 mf	750 mf	752 f	752 f	748 f	746 mf	
732 m	732 m	718 f	718 f			
695 mf	696 mf	698 mf	697 mf	698h-693 mf	693h-687 mf	$\delta_{CC} + \alpha_{CCC}$
657 f	650 m	653 m	662 d	660 f		
643 m	633 m	648 m	645 d		640 d	
625 f	618 f	622 f	630d-620h	630f-620h	635m-620m	
			612 m			δ_{MCO}
522 f	527 f	530 m	532 m	518 f	518 f	
482 m	492 m	523m-505h	525m-503h			
		493 d	485 m	478 m	487	ν_{MCO} y/o δ_{MCO}
468 m	455 d	473 m	465			
432 d	443 m	443 d				
412 f	417 m	422 d	417 d	428 d	425 d	L(A)
				418 d	415 d	
	355 m	350 d		348 d		ν_{MCO}

TABLA VIII. ESPECTROS IR DE LOS COMPLEJOS $(NN)(PPh_3)_2M(CO)_3$ [NN= bipy, phen; M= Mo, W]

$(bipy)(PPh_3)_2Mo(CO)_3$	$(bipy)(PPh_3)_2W(CO)_3$	$(phen)(PPh_3)_2Mo(CO)_3$	$(phen)(PPh_3)_2W(CO)_3$	Asignación
1903 mf	1900 mf	1907 mf	1890 mf	ν_{CO}
1818 mf	1800 mf	1808 mf	1810 mf	
1775 mf	1768 mf	1773 mf	1753 mf	
		1622 d		ν_{CC}
1592 d	1595 d	1593 d	1553 d	
	1490 d			
1475 m	1475 m	1475 m	1465 d	
1462 f	1463 m			
		1443 d		
1430 f	1430 f	1435 f		
		1430 m		
		1420 f	1420 m	
		1410 m	1410 m	
1302 m	1305 m	1308 d		δ_{CH}
1268m-1260h	1265m-1255h	1285 d	1269 d	
1238 d		1218 d		
1170 d	1180 d	1200 m	1190 m	
1155 m	1152 d	1173 d		
		1153 d		
	1110 d	1139 m		
1082 m	1083 m	1085 m	1077 m	
1072 d	1063 d	1067 d		
1038 d	1038 d			
1023 d	1020 d	1025 d		ν_{CH}
1008 d	1010 d			
	993 d		990 d	
	948 d		963 d	
889 d				
878 d				
	845 d	842 mf	835 f	
762 mf	760 f	770 m	785 d	
745h-740f	748f-740f	748h-740f	760 m	
730 m	728 f	722 f	730m-715m	
692mf-680h	693 mf	700h-693f	687f-673h	$\alpha_{CCC} + \delta_{CC}$
650 m	648 m	643 m		
638 d	628 m	622 m		
618h-613d		615 m	612 d	
600 d	605 m	603 d	600 m	$\delta_{MCO} +$ ν "X-sens" (PPh_3)
530 m		562 f	587d-545d	
515 f	530h-515mf	518 mf	525f-513f	
495 d		499	502 d	
487 d	478 d	485 m	470 d	ν_{MCO} y/o $\delta_{MCO} +$ ν "X-sens" (PPh_3)
452 m	465 d	458 m		
430 d	447 d	443 m		
418 d	420 m	430 d		
405 m	410 m	403 d	405 f	L(A)

TABLA IX. ESPECTROS ELECTRONICOS DE LOS COMPLEJOS (NN)W(CO)₄ [NN= bipy, phen, dmp ; W= Mo, W]

Compuesto	Disolvente	Concentración (mol/litro)	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	A	ϵ	log. ϵ	Asignación
bipy Mo(CO) ₄	DMFA	2.67 10 ⁻⁵	450	22222	0.1239	4641	3.67	TC M \rightarrow L _{NN}
			403 h	24814	0.1119	4191	3.62	d \rightarrow d
			298	33557	0.7354	27546	4.44	TC M \rightarrow π^* CO
bipy W(CO) ₄	DMFA	7.34 10 ⁻⁵	452	22124	0.3916	5333	3.73	TC M \rightarrow L _{NN}
			410 h	24390	0.2750	3744	3.57	d \rightarrow d
			300	33333	1.9264	26228	4.42	TC M \rightarrow π^* CO
phen Mo(CO) ₄	DMFA	5.25 10 ⁻⁵	443	22573	0.2552	4856	3.68	TC M \rightarrow L _{NN}
			400 h	25000	0.1515	2882	3.46	d \rightarrow d
			295	33898	0.8134	15477	4.19	TC M \rightarrow π^* CO
			270	37037	2.1021	39998	4.60	π L \rightarrow π^* L _{NN}
phen W(CO) ₄	DMFA	5.75 10 ⁻⁵	457	21881	0.3836	6675	3.82	TC M \rightarrow L _{NN}
			398 h	25125	0.2797	4868	3.69	d \rightarrow d
			293	34129	1.0231	17804	4.25	TC M \rightarrow π^* CO
			272	36764	2.2030	38334	4.58	π L \rightarrow π^* L _{NN}
dmp Mo(CO) ₄	DMFA	5.69 10 ⁻⁵	430	23255	0.2791	4900	3.69	TC M \rightarrow L _{NN}
			390 h	25641	0.3189	5600	3.75	d \rightarrow d
			292	34246	1.7623	30943	4.49	TC M \rightarrow π^* CO
			272	36764	3.4449	60486	4.78	π L \rightarrow π^* L _{NN}
dmp W(CO) ₄	DMFA	5.66 10 ⁻⁵	435	22988	0.2062	3644	3.56	TC M \rightarrow L _{NN}
			390 h	25641	0.2158	3813	3.58	d \rightarrow d
			290	34483	1.1774	28802	4.38	TC M \rightarrow π^* CO
			273	36630	1.7086	30188	4.48	π L \rightarrow π^* L _{NN}

TABLA X. ESPECTROS ELECTRONICOS DE LOS COMPLEJOS $(NN)(L)M(CO)_3$ Y $(PY)_3M(CO)_3$ [NN= bipy, phen ; L= oy ó PPh₃
M= Mo, W]

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	A	ϵ	log. ϵ	Asignación.
(bipy)(py)Mo(CO) ₃	DMFA	6.74 · 10 ⁻⁵	545	18349	0.1834	2720	3.43	M → L _{NN}
			380	26316	0.1754	2602	3.41	d → d + M → L _{py}
			285	35088	1.9888	29493	4.47	M → π*CO
(phen)(py)Mo(CO) ₃	DMFA	1.14 · 10 ⁻⁴	530	18868	0.3875	2745	3.44	M → L _{NN}
			355 h	28169	0.2153	1525	3.18	M → L _{py} + d → d
			325 h	30769	0.4466	3164	3.50	M → π*CO + d → d
			293	34129	1.3397	9490	3.98	M → π*CO
			272	36765	2.5566	18115	4.26	πL _{NN} → π*L _{NN}
(bipy)(PPh ₃)Mo(CO) ₃	DMFA	8.19 · 10 ⁻⁵	520	19231	0.2356	2876	3.46	M → L _{NN}
			330	30303	0.4784	5840	3.76	M → π*CO + d → d
			302	33112	1.2559	15333	4.18	M → π*CO
(phen)(PPh ₃)Mo(CO) ₃	DMFA	7.08 · 10 ⁻⁵	510	19608	0.3078	4350	3.64	M → L _{NN}
			125 h	30764	0.5024	7100	3.85	M → π*CO + d → d
			292 h	34246	0.9330	13185	4.12	M → π*CO
			272	36765	1.8580	26257	4.42	πL _{NN} → π*L _{NN}
(bipy)(py)W(CO) ₃	DMFA	5.76 · 10 ⁻⁵	578	17301	0.2093	3634	3.56	M → L _{NN}
			398	25126	0.2990	5192	3.71	d → d + M → L _{py}
			295	33898	0.9086	16468	4.22	M → π*CO
(phen)(py)W(CO) ₃	DMFA	5.00 · 10 ⁻⁵	573	17452	0.1383	2766	3.44	M → L _{NN}
			355 h	28169	0.1061	2123	3.33	d → d + M → L _{py}
			320 h	31250	0.1689	3377	3.53	M → π*CO + d → d
			295	33898	0.4262	8524	3.93	M → π*CO
			270	37037	1.3389	26779	4.42	πL _{NN} → π*L _{NN}
(bipy)(PPh ₃)W(CO) ₃	DMFA	4.73 · 10 ⁻⁵	538	18587	0.2412	5100	3.71	M → L _{NN}
			353	28329	0.3739	7906	3.90	M → π*CO + d → d
			328 h	30488	0.4125	8721	3.94	M → π*CO + d → d
			303	33003	1.1375	24049	4.38	M → π*CO
(phen)(PPh ₃)W(CO) ₃	DMFA	4.43 · 10 ⁻⁵	533	18762	0.2750	6201	3.79	M → L _{NN}
			320 h	31250	0.4101	9248	3.96	M → π*CO + d → d
			293	34246	0.7274	16401	4.21	M → π*CO
			271	36900	1.2907	29103	4.46	πL _{NN} → π*L _{NN}

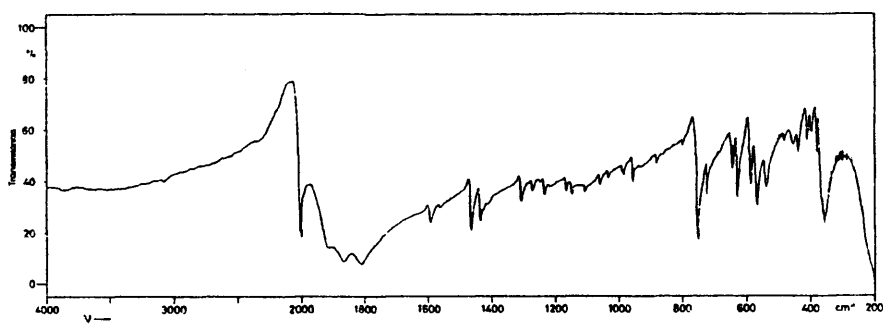


Fig. 4. Espectro IR del complejo bipyMo(CO)_4 .

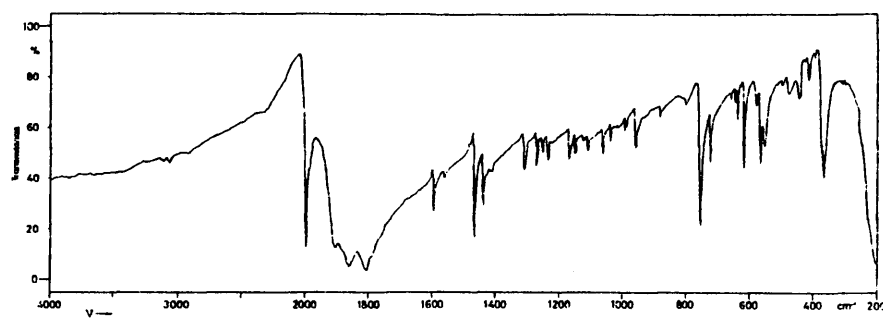


Fig. 5. Espectro IR del complejo bipyW(CO)_4 .

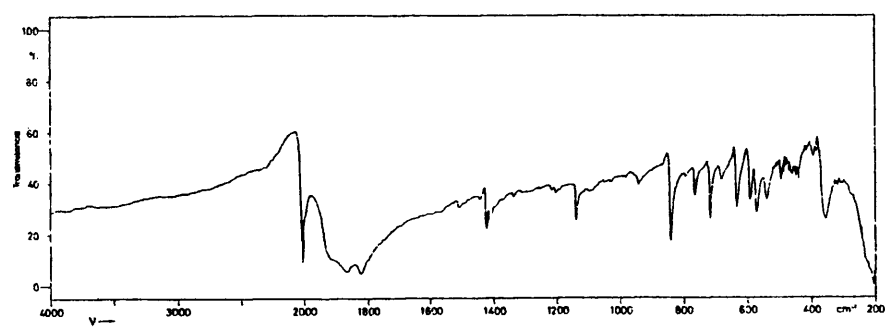


Fig. 6. Espectro IR del complejo phenMo(CO)₄.

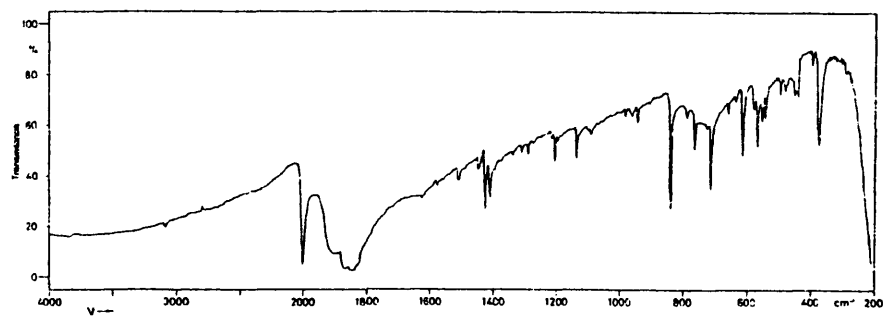


Fig. 7. Espectro IR del complejo phenW(CO)₄.

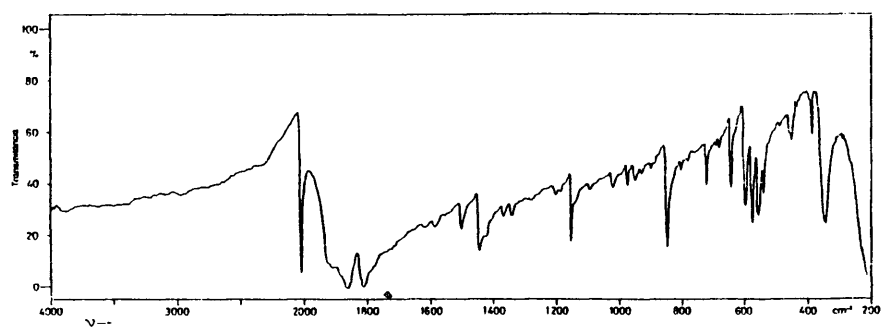


Fig. 8. Espectro IR del complejo dmpMo(CO)_4 .

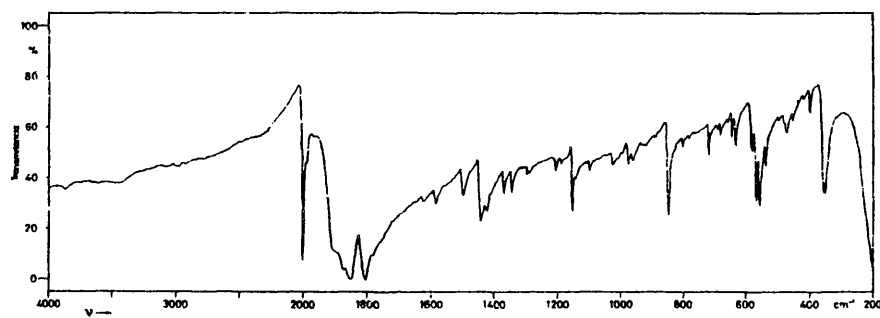


Fig. 9. Espectro IR del complejo dmpW(CO)_4 .

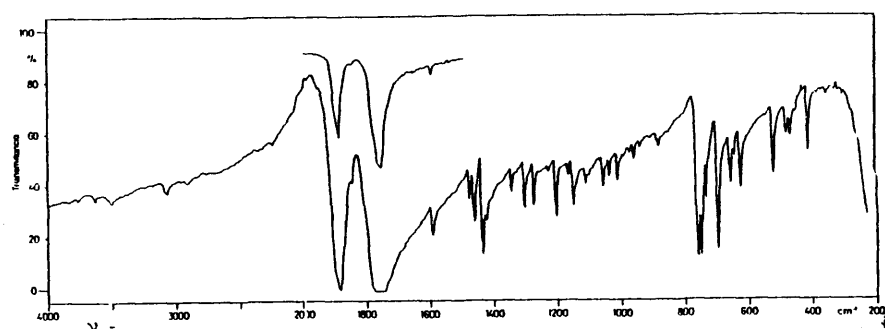


Fig. 10. Espectro IR del complejo $(bipy)(py)Mo(CO)_3$.

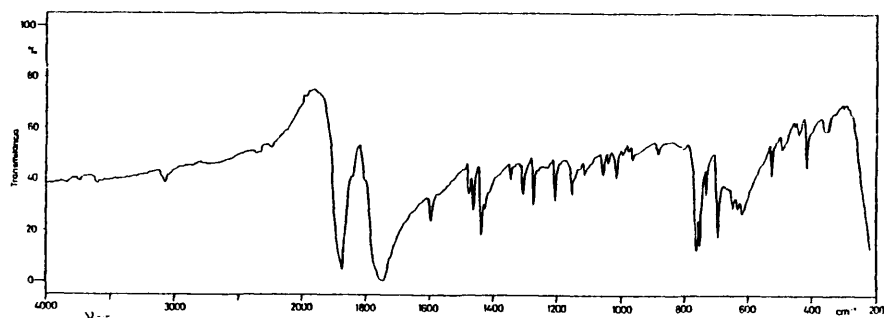


Fig. 11. Espectro IR del complejo $(bipy)(py)W(CO)_3$.

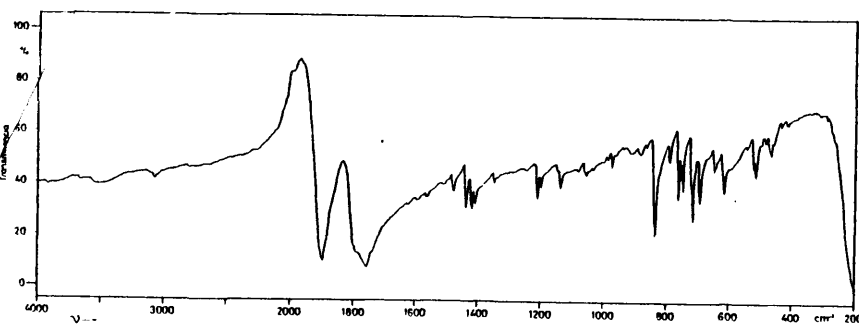


Fig. 12. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$.

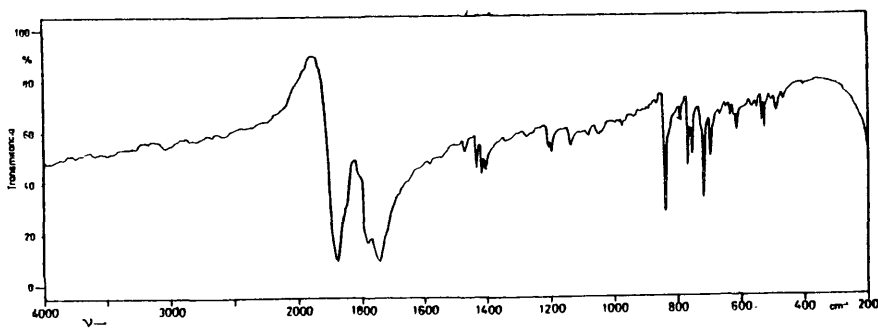


Fig. 13. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{py})\text{W}(\text{CO})_3$.

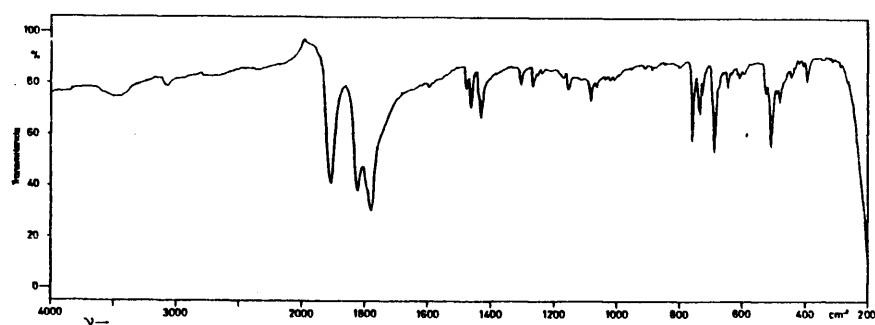


Fig. 14. Espectro IR del complejo $(bipy)(PPh_3)Mo(CO)_3$.

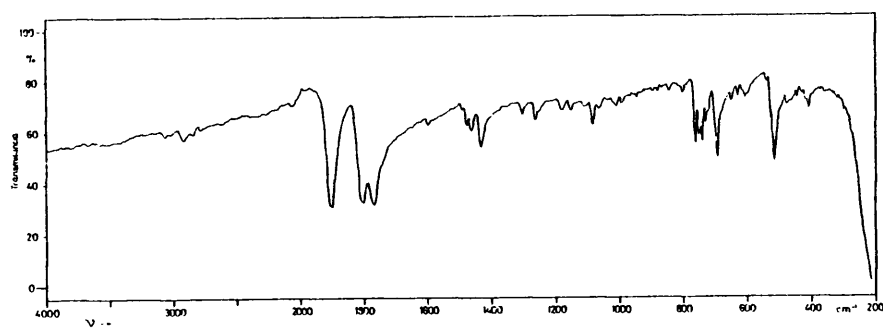


Fig. 15. Espectro IR del complejo $(bipy)(PPh_3)W(CO)_3$.

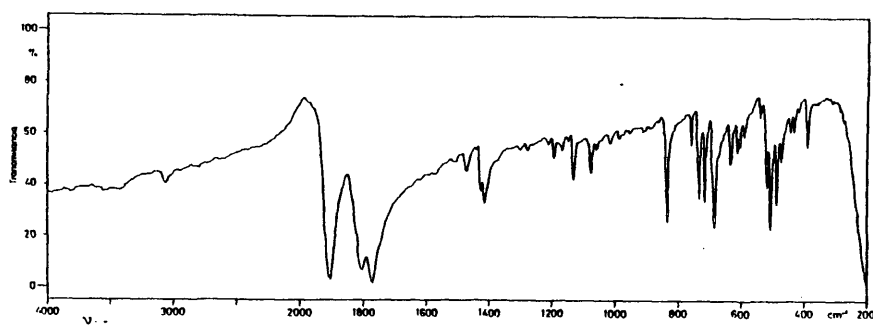


Fig. 16. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$.

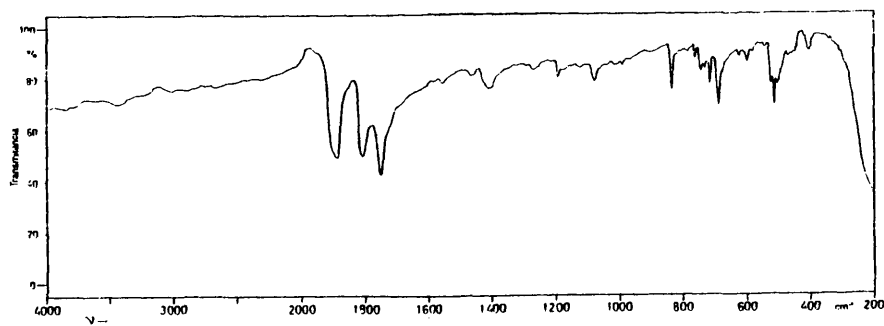


Fig. 17. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{PPh}_3)\text{W}(\text{CO})_3$.

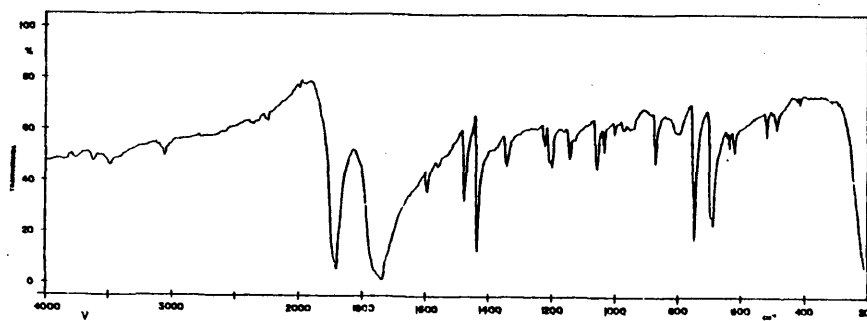


Fig. 18. Espectro IR del complejo $(py)_3Mo(CO)_3$.

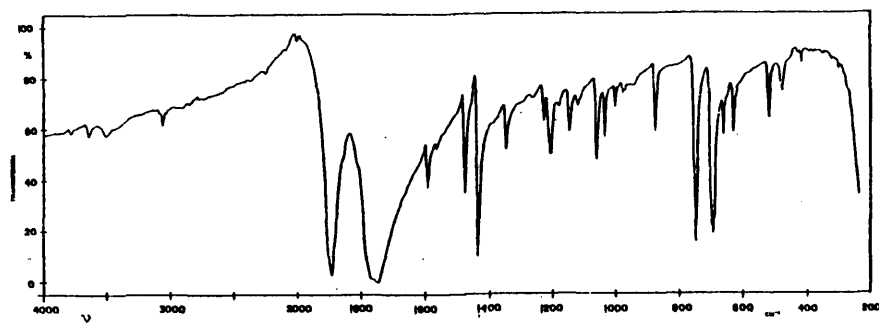


Fig. 19. Espectro IR del complejo $(py)_3W(CO)_3$.

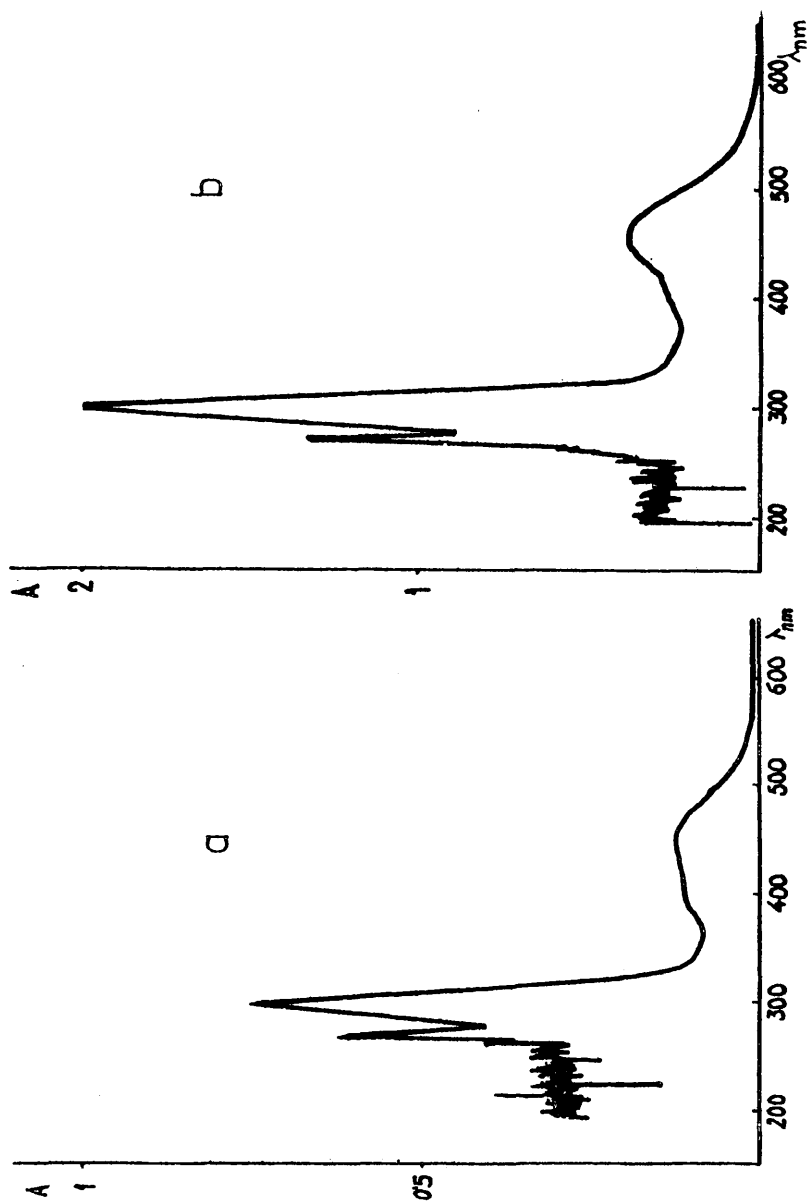


Fig. 20. Espectro electrónico de los complejos a) bipyMo(CO)_4 , b) bipyW(CO)_4 .

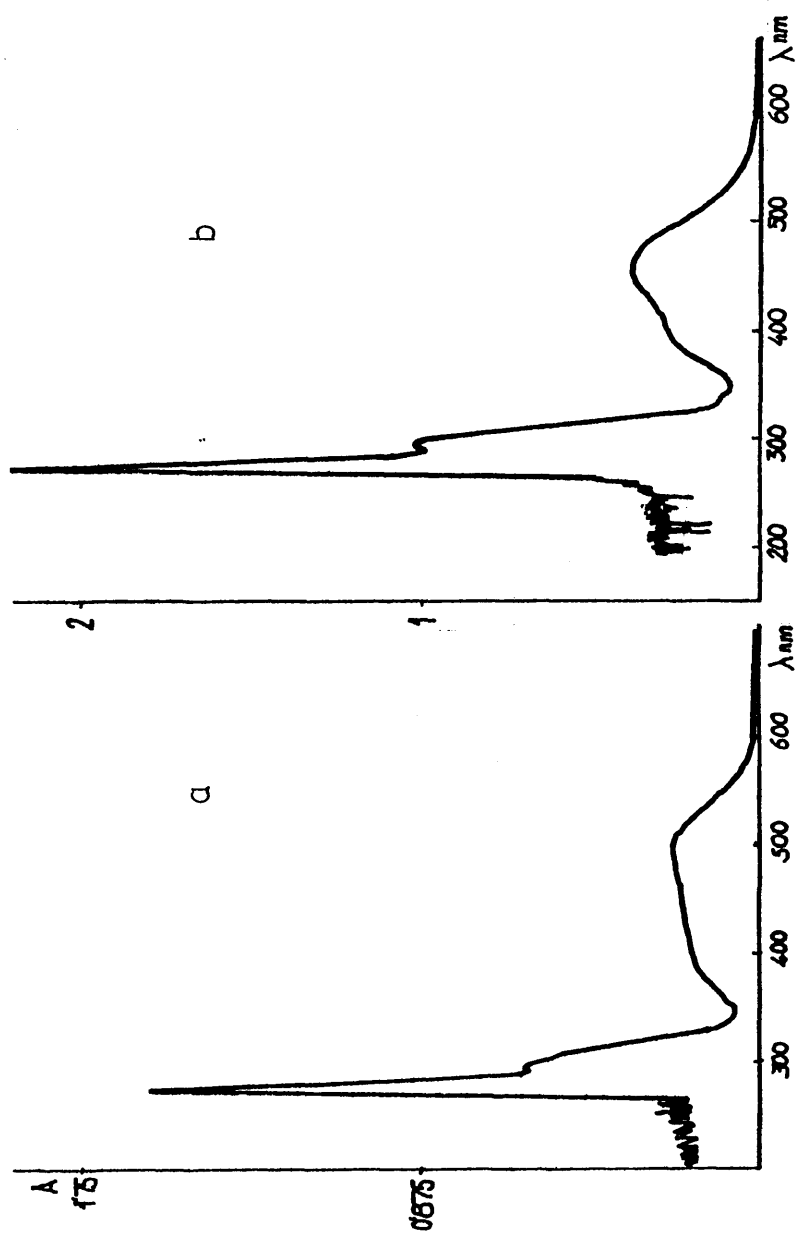


Fig. 21. Espectro electrónico de los complejos a) phenMo(CO)_4 , b) phenW(CO)_4 .

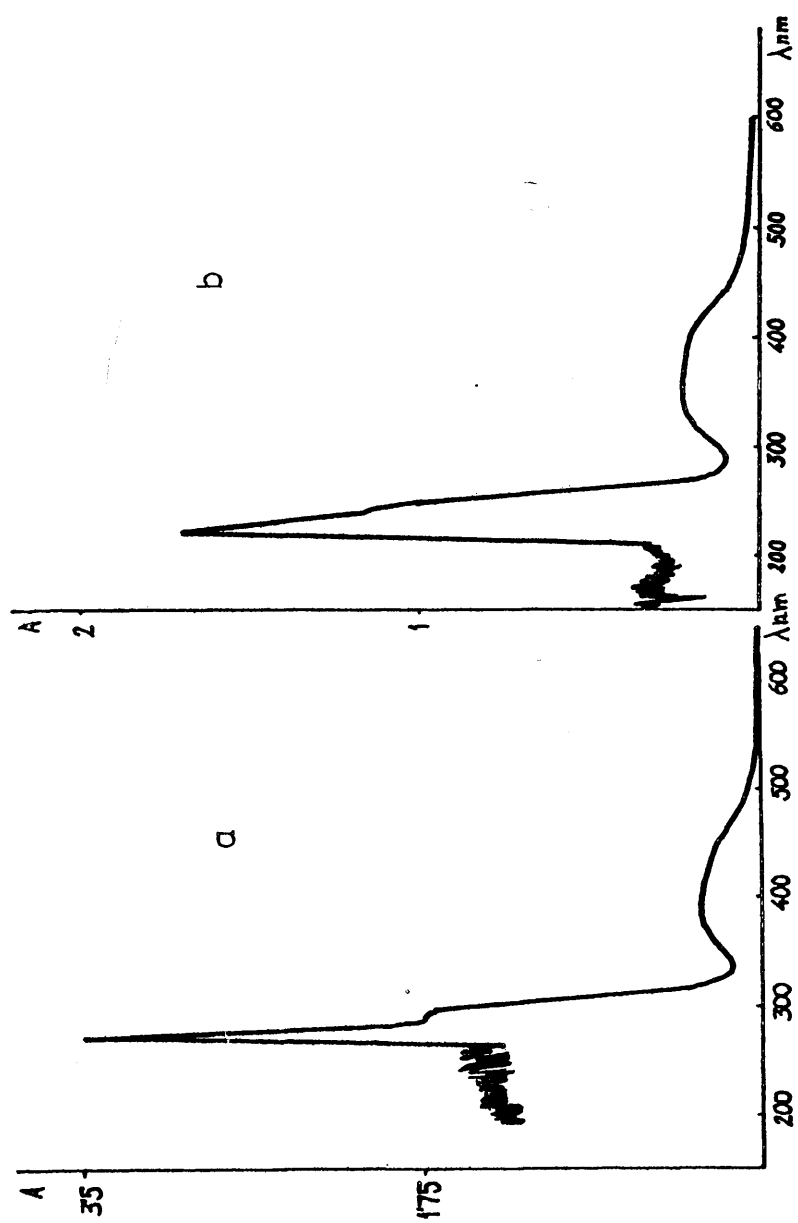


Fig. 22. Espectro electrónico de los complejos a) dmpMo(CO)_4 , b) dmpW(CO)_4 .

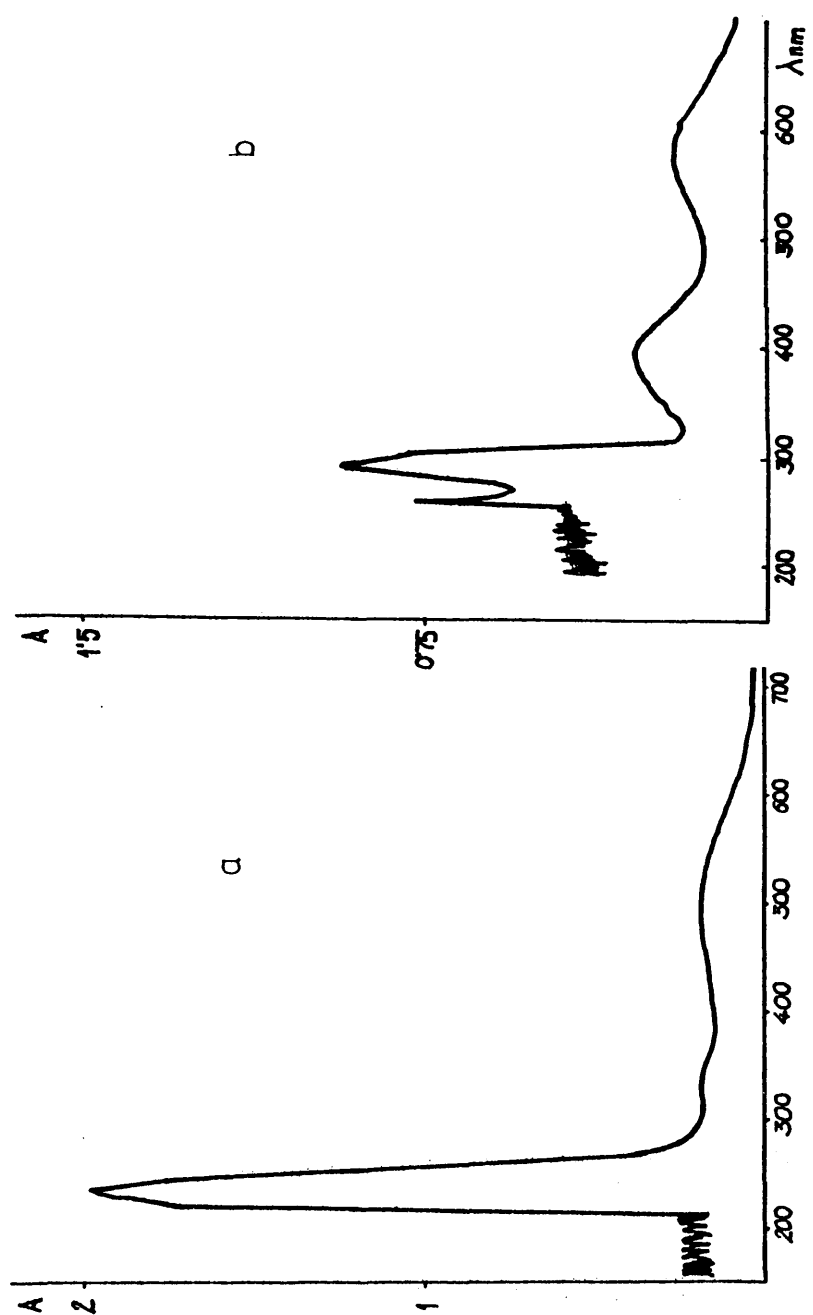


Fig. 23. Espectro Electrónico de los complejos a) (bipy)(py)Mo(CO)₃, b) (bipy)(py)W(CO)₃.

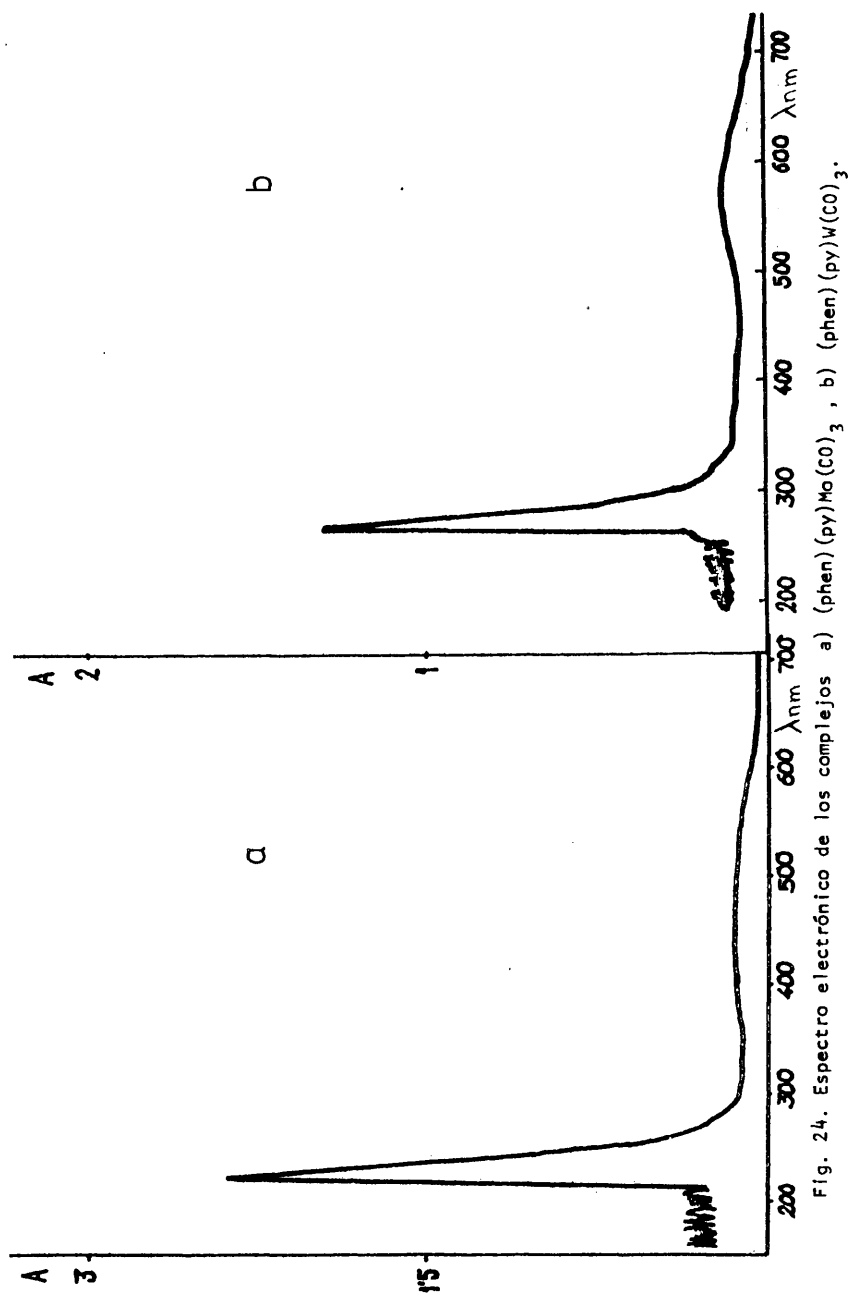


Fig. 24. Espectro electrónico de los complejos a) $(phen)(py)Mo(CO)_3$, b) $(phen)(py)W(CO)_3$.

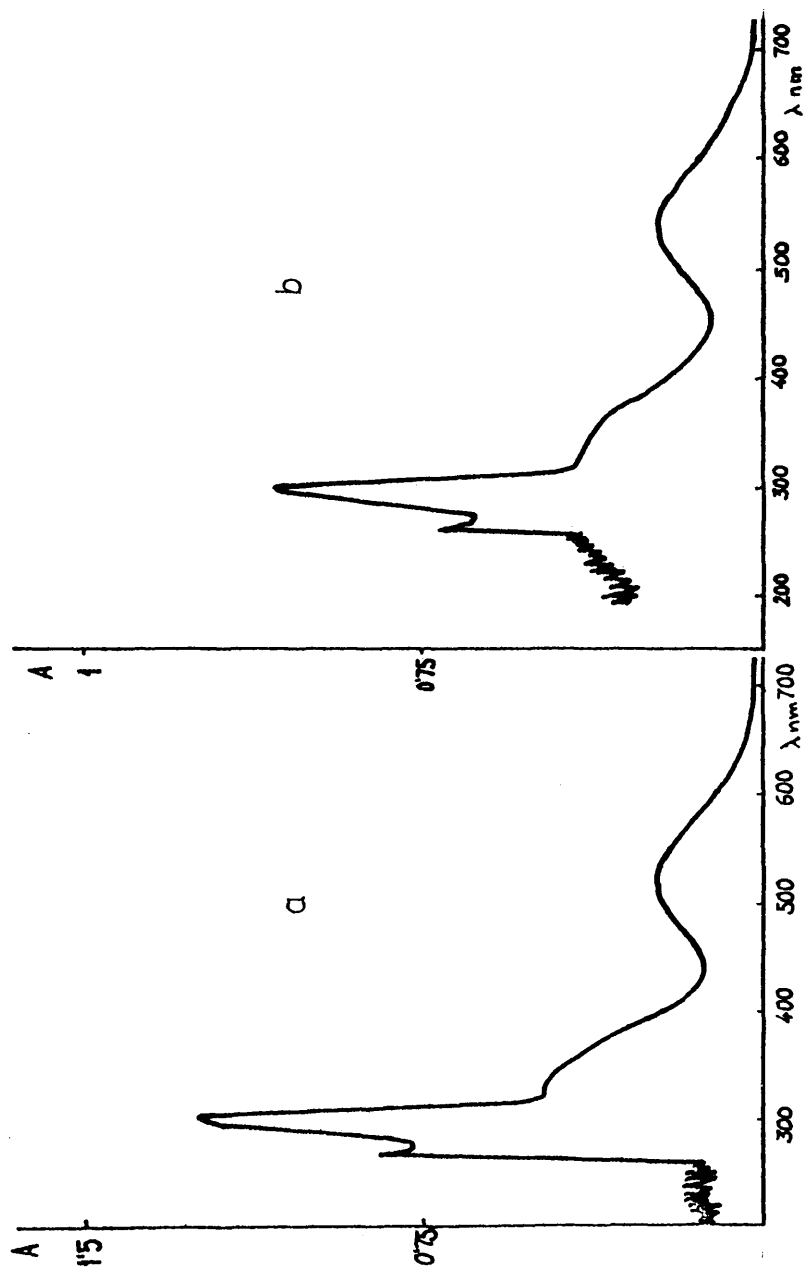


Fig. 25. Espectro electrónico de los complejos a) $(bipy)(PPh_3)Mo(CO)_3$, b) $(bipy)(PPh_3)W(CO)_3$.

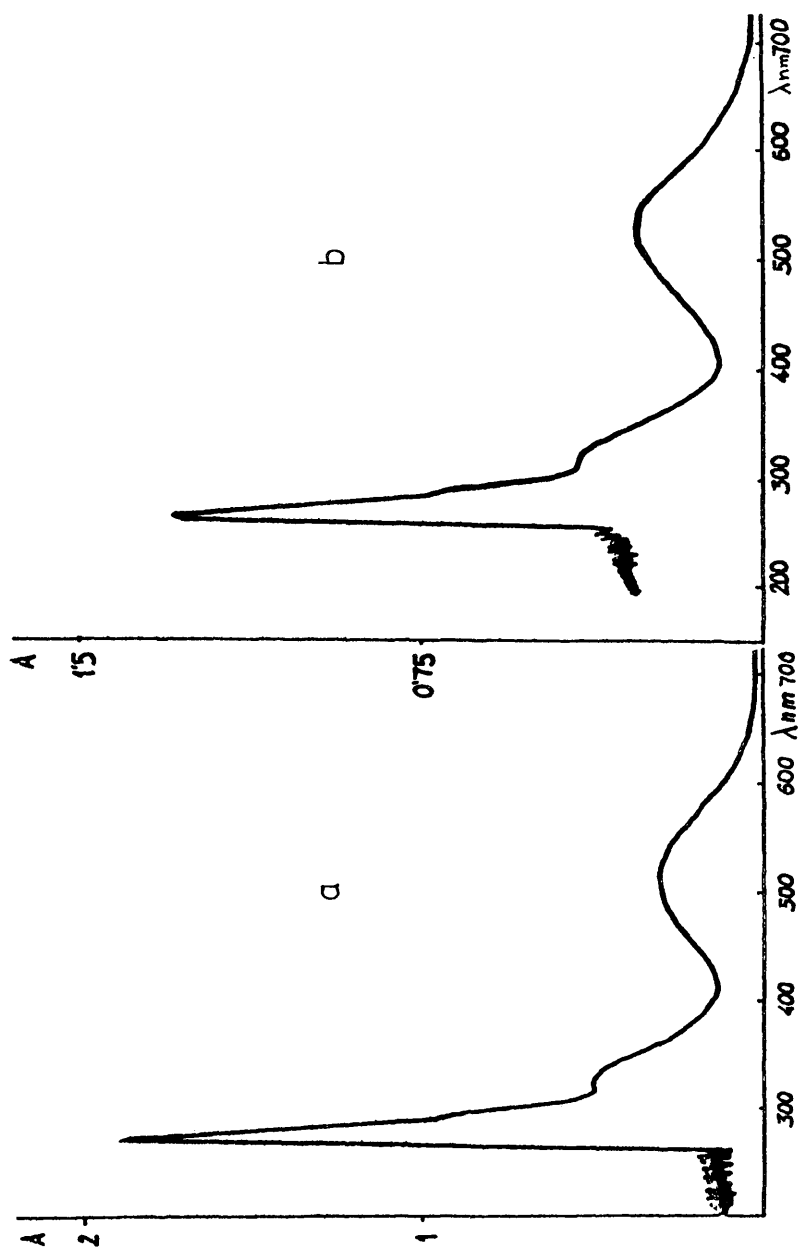


Fig. 26. Espectro electrónico de los complejos a) $(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_3$, b) $(\text{phen})(\text{PPh}_3)\text{W}(\text{CO})_3$.

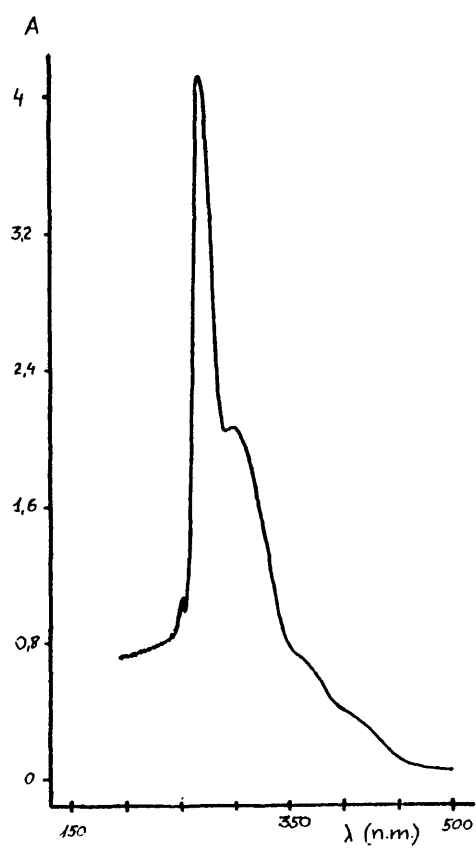


Fig. 27. Espectro electrónico del complejo $(py)_3Mo(CO)_3$.

DISCUSION DE LOS COMPLEJOS TETRACARBONILICOS DE FORMULA $(dmp)M(CO)_4$

Aunque los tetracarbonilocomplejos $(NN)M(CO)_4$ ($M = Mo, W$ y $NN = bipy, phen, 5X-phen$) (41) (43) (49) son conocidos, no se han preparado hasta ahora - compuestos análogos con el ligando 2,9-dimetil-1,10-fenentrolina, de mayor capacidad dadora que los anteriores.

La formación de carbonilocomplejos metálicos de fuertes características básicas, nos han llevado a la preparación de estos compuestos para estudiar, - comparativamente con los anteriores, su comportamiento frente a los derivados de mercurio (II).

Los complejos $(dmp)M(CO)_4$ ($M = Mo, W$) se han preparado según los métodos - descritos en la bibliografía para los derivados análogos con bipy y phen.

Los datos analíticos (Tabla II) para los dos productos aislados, son consistentes con la formulación propuesta.

Los compuestos son de color amarillo, insolubles en los disolventes habituales, excepto en DMSO y DMFA y los valores de su conductividad molar en disolución de DMFA indican su carácter no electrolito. Los complejos, totalmente - secos, son estables al aire y a la luz.

El espectro IR de los dos derivados muestra cuatro bandas en la región - de tensión del enlace $C \equiv O$ del grupo carbonilo; una, de fuerte intensidad, a mayor frecuencia y otras tres, más anchas y a veces poco resueltas, a frecuencias menores. Se considera para estos complejos una configuración "cis", ya que su espectro IR es consistente con una simetría C_{2v} que da lugar a cuatro modos activos de tensión CO ($2A_1, B_1$ y B_2), mientras que una simetría D_{4h} , propia de una configuración "trans", debería presentar solo tres bandas activas (A_{1g}, B_{1g} y E_u). (50).

Los valores de las frecuencias de tensión νCO no son significativamente diferentes de los de los complejos análogos $phenM(CO)_4$, aunque tampoco existen variaciones apreciables entre este y los del complejo $bipyM(CO)_4$. Mayores des-

plazamientos se observan al pasar de molibdeno a wolframio, lo cual está de acuerdo con una mayor basicidad de los últimos.

El resto de las bandas atribuidas a las vibraciones de los enlaces M-CO (ν_{MCO} y δ_{MCO}), aparecen en los intervalos característicos de los mismos y se asignan según los criterios dados por Poilblanc y Bigorgne para complejos $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ (51).

Las bandas atribuidas a la presencia del ligando dmp presentan desplazamientos característicos de la coordinación y su asignación se realiza de acuerdo con los datos de la bibliografía (52).

Los espectros electrónicos de los dos complejos (Fig. 22 ; Tabla IX) son análogos a los descritos para los tetracarbonilocomplejos $\text{bipyM}(\text{CO})_4$ y $\text{phenM}(\text{CO})_4$.

II. REACCIONES DE CARBONILOCOMPLEJOS CON $\text{Hg}(\text{CN})_2$

II.1 PROCEDIMIENTO DE REACCION

II.1.1 Reacciones de carbonilocomplejos $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$

Reacción de $(\text{phen})\text{Mo}(\text{CO})_4$ con $\text{Hg}(\text{CN})_2$.
Formación de $|(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}|_2\text{Hg}(\text{CN})_2$

Una suspensión en 30 ml de acetona de 0,39g (1mmol) de $(\text{phen})\text{Mo}(\text{CO})_4$ se agita, en atmósfera de N_2 y ausencia de la luz, con 0,54g (2 mmol) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. A los pocos minutos de reacción se observa la solubilización de los productos de partida. Después de 70 horas de reacción, el precipitado amarillo formado se filtra, y lava con acetona. Se seca a alto vacío.

Rendimiento 0,34g (71%). Análisis : Calculado (%C 39,35; %H 1,64; %N 8,64) Encontrado (%C 38,91; %H 1,70; %N 8,30)

II.1.2 Reacciones de carbonilocomplejos $(\text{NN})(\text{py})\text{M}(\text{CO})_3$

Reacción de $(\text{bipy})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$ con $\text{Hg}(\text{CN})_2$.
Formación de $|(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo}|_2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 0,5\text{Hg}(\text{CN})_2$

Se ponen en atmósfera de N_2 y ausencia de luz 0,21g (0,5 mmol) de $(\text{bipy})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$ en 10ml de acetona. A la suspensión formada se añade 0,13g (0,5 mmol) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ en 10 ml de acetona. La mezcla de reacción se agita durante 6 horas, observándose un cambio gradual en la coloración del negro al amarillo-ocre. El producto formado se aísla por filtración, se lava con acetona y se seca a vacío.

Rendimiento 0,17g (65%). Análisis: Calculado (%C 32,81; %H 1,66; %N 8,19) Encontrado (%C 32,46; %H 1,63; %N 8,21)

Reacción de $(\text{phen})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$ con $\text{Hg}(\text{CN})_2$
Formación de $|(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}|_2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 0,5\text{Hg}(\text{CN})_2$

A temperatura ambiente, en atmósfera de N_2 y ausencia de luz, se agitan -
0,44g (1 mmol) de $(phen)(py)Mo(CO)_3$ disuelto en 10 ml de acetona y una suspen-
sión de 0,25g (1 mmol) de $Hg(CN)_2$ en 10 ml de acetona. La mezcla de reacción-
se mantiene en agitación durante 4 horas. El producto obtenido, de color ama-
rillo, se filtra y lava con acetona. Se seca a vacío.

Rendimiento 0,42g (54%) Análisis: Calculado (%C 35,80; %H 1,49; %N 7,83), En-
contrado (%C 35,18; %H 1,42; %N 7,48)

Reacción de $(phen)(py)W(CO)_3$ con $Hg(CN)_2$
Formación de $[(phen)(CO)_3W]_2Hg(CN)_2 \cdot 0,5Hg(CN)_2$

Una disolución de 0,26g (0,5 mmol) de $(phen)(py)W(CO)_3$ en 10 ml de ace-
tona se añade, en atmósfera de N_2 y ausencia de luz, 0,13g (0,5 mmol) de -
 $Hg(CN)_2$ en 10 ml de acetona. La mezcla se mantiene en agitación durante 4 -
días, después de los cuales el producto de color naranja formado se filtra, -
lava con acetona y seca a vacío.

Rendimiento 0,21g (31%). Análisis: Calculado (%C 31,08; %H 1,25; %N 7,68). En-
contrado (%C 30,94; %H 1,14; %N 7,59)

II.1.3 Reacciones de carbonilocomplejos $(NN)(PPh_3)M(CO)_3$

Reacción de $(bipy)(PPh_3)Mo(CO)_3$ con $Hg(CN)_2$
Formación de $(bipy)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2 \cdot 0,5Hg(CN)_2$

A una disolución en 10 ml de acetona de 0,30g (0,5 mmol) de -
 $(bipy)(PPh_3)Mo(CO)_3$ se añaden, en atmósfera de N_2 y ausencia de luz, -
0,13g (0,5 mmol) de $Hg(CN)_2$ en 10 ml de acetona. La mezcla se mantiene en agi-
tación durante 8 horas y el producto amarillo-ocre formado se filtra en atmós-
fera de N_2 , se lava con acetona y se seca en vacío.

Rendimiento 0,29g (47%). Análisis: Calculado (%C 41,78; %H 2,35; %N 7,16) En-
contrado (%C 41,55; %H 2,49; %N 7,21)

Reacción de $(phen)(PPh_3)Mo(CO)_3$ con $Hg(CN)_2$
Formación de $(phen)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2 \cdot 0,5Hg(CN)_2$

Sobre una disolución en acetona (10 ml) de 0.62g (1 mmol) de (phen)(PPh₃)Mo(CO)₃ se añade, en atmósfera de N₂ y ausencia de luz, 0,25g (1 mmol) de Hg(CN)₂ en acetona (10 ml). La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. El producto naranja formado se filtra en N₂, se lava con acetona y seca a vacío. Rendimiento 0,35g (56%). Análisis: Calculado (%C 43,02 %H 2,29; %N 6,99) Encontrado (%C 43,07; %H 2,28; %N 6,66)

II.1.4 Reacciones de carbonilocomplejos (py)₃M(CO)₃

Reacción de (py)₃Mo(CO)₃ con Hg(CN)₂
Formación de [(py)(CO)₃Mo]₂Hg(CN).0,5Hg(CN)₂

La agitación en atmósfera de N₂ durante 2 horas de 0,42g (1 mmol) de (py)₃Mo(CO)₃ y 0,25g (1 mmol) de Hg(CN)₂ en 30 ml de acetona conduce a la formación de un precipitado de color marrón oscuro que se filtra en N₂, se lava con acetona y se seca a vacío. Rendimiento 0,25g (57%). Análisis: Calculado (%C 24,82; %H 1,14; %N 6,42) Encontrado (%C 24,24; %H 0,98; %N 6,36)

Reacción de (py)₃W(CO)₃ con Hg(CN)₂
Formación de [(py)(CO)₃W]₂Hg(CN). 0,5 Hg(CN)₂

En atmósfera de N₂ y por agitación durante 3 horas de 0,50g (1 mmol) de (py)₃W(CO)₃ y 0,25g (1 mmol) de Hg(CN)₂ en 30 ml de acetona, se obtiene un compuesto de color marrón-ocre que se filtra en N₂, se lava con acetona y se seca a vacío. Rendimiento 0,28 (55%). Análisis: Calculado (%C 20,65; %H 0,95; %N 5,35) Encontrado (%C 20,44; %H 1,09; %N 5,38)

II.1.5 Reacciones de carbonilatocomplejos [n⁵-CH₃C₅H₄(CO)₃M]⁻

Reacción de [n⁵-CH₃C₅H₄(CO)₃Mo]⁻ con Hg(CN)₂
Formación de [n⁵-CH₃C₅H₄(CO)₃Mo]₂Hg

La adición de una solución acuosa de 0,20 g (0,8 mmol.) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ a -
50 ml de la disolución en THF de la sal sódica del carbonilatocomplejo da lu -
gar a la aparición inmediata de un precipitado amarillo coposo. Después de -
30 minutos de reacción se filtra el precipitado, se lava con porciones de -
agua hasta eliminación del $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y se recrystaliza en acetona.
Rendimiento 0,32g (56%). Análisis: Calculado (%C 30.09; %H 1,95) Encontrado -
(%C 29,92; %H 1,93).

II.2 CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS

II.2.1 Análisis elementales y propiedades físicas

Los datos experimentales de análisis elemental de C, H, N, que están de acuerdo con los calculados para las formulaciones propuestas, se recogen, junto con el color, temperatura de fusión y rendimiento de la reacción de síntesis, en la Tabla XI.

II.2.2 Medidas de conductividad

La medida de la conductividad molar se ha llevado a cabo en disoluciones recientes de N,N-dimetilformamida y concentraciones del orden de 10^{-4} M. Los valores obtenidos se encuentran en la Tabla XII.

II.2.3 Espectros IR

Los espectros IR de los productos tomados en KBr y dispersión en Nujol ($400-200\text{ cm}^{-1}$) se encuentran en las Figs. 28-36. En la Tabla ^{XIII}_{XV} se recoge la asignación de las frecuencias de absorción más características.

II.2.4. Espectros electrónicos

Se han registrado sobre disoluciones recientes en DMFA y DMSO. En la Tabla ^{XVI}_{XV} se recogen las bandas que aparecen en la zona 600-200 nm. Las curvas de absorción se muestran en las Fig. 36-40.

II.2.5. Medidas magnéticas

La medida de la susceptibilidad magnética para estos compuestos, realizada a temperatura ambiente y distintas intensidades de campo da como resultado un comportamiento diamagnético para los mismos.

II.2.6 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de los aductos obtenidos, realizados por el método

del polvo cristalino, confirman que se trata de nuevas especies y no de mezclas de los productos de reacción. En la Tabla XVII se dan los espaciados y la intensidad relativa de las líneas de difracción de los productos obtenidos, comparados con los de partida.

II.2.7. Resonancia magnética nuclear protónica

El espectro de RMN H^1 del producto obtenido en la reacción del carbonilato complejo $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo(CO)}_3]^- \text{Na}^+$ con Hg(CN)_2 se muestra en la Fig. 36.

TABLA XI. PROPIEDADES, CONDICIONES DE REACCION Y DATOS ANALITICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS
 $(\text{phen})\text{Mo}(\text{CO})_4$; $(\text{NM})(\text{L})\text{M}(\text{CO})_3$; $(\text{PV})_3\text{M}(\text{CO})_3$ Y $(\text{n}^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3$ - $\text{NM} = \text{bipy}$, phen ; $\text{L} = \text{py}$ ó PPh_3 ; $\text{M} = \text{Mo}$, W
 CON $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Compuesto ^a	Color	P.F. ^a °C	Rendl. %	Proporcion molar.	Tiempo de reaccion	SC	Análisis SH	SN
$[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{Hg}(\text{CN})_2$	Amarillo.	172-180	71	1:2	70 h.	38.91 (39.53)	1.70 (1.64)	8.30 (8.64)
$[(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{HgCN} \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$	Amarillo ocre.	144	65	1:1	6 h.	33.26 (32.81)	1.73 (1.66)	8.41 (8.19)
$[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{HgCN} \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$	Amarillo	173-180	54	1:1	4 h.	33.18 (35.80)	1.42 (1.49)	7.18 (7.83)
$[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$	Naranja ocre.	174	31	1:1	96 h.	29.14 (31.08)	1.14 (1.25)	7.99 (7.68)
$(\text{bipy})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$	Amarillo 2 ocre.	166	47	1:1	8 h.	42.25 (41.78)	2.49 (2.35)	7.21 (7.16)
$(\text{phen})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$	Naranja.	107-115	56	1:1	24 h.	45.07 (45.02)	2.38 (2.29)	6.66 (6.99)
$[\text{py}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{HgCN} \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$	Marrón	85	57	1:1	2 h.	24.24 (24.82)	0.98 (1.14)	6.36 (6.42)
$[\text{py}(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{HgCN} \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$	Marrón ocre	120-125	55	1:1	3 h.	20.44 (20.65)	1.09 (0.95)	5.38 (5.35)
$\text{Hg}[(\text{Me-Cp})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$	Amarillo naranja.	263	60	1:1	30 min.	29.92 (30.09)	1.93 (1.95)	----- -----

^a Todos los compuestos son diamagnéticos.

^a Descomposición.

TABLA XII. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS
 (phen)Mo(CO)₄ : (NN)(L)M(CO)₃ : (PY)₃M(CO)₃ Y (n-CH₃C₅H₄)Mo(CO)₃ - INN= bipy, phen ;
 L= py ó PPh₃ ; M= Mo, W CON Hg(CN)₂

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	C. específica ohm ⁻¹ cm ⁻¹	κ_M ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
$[(phen)(CO)_3Mo]_2Hg(CN)_2$	DHFA	$7.62 \cdot 10^{-4}$	$5.82 \cdot 10^{-6}$	7.64
$[(bipy)(CO)_3Mo]_2HgCN \cdot 0.5Hg(CN)_2$	DHFA	$7.10 \cdot 10^{-4}$	$1.45 \cdot 10^{-5}$	20.51
$[(phen)(CO)_3Mo]_2HgCN \cdot 0.5Hg(CN)_2$	DHFA	$3.12 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-5}$	55.22
$[(phen)(CO)_3W]_2Hg(CN)_2 \cdot 0.5Hg(CN)_2$	----	-----	-----	-----
$[(bipy)(PPh_3)(CO)_3Mo \cdot Hg(CN)_2 \cdot 0.5Hg(CN)_2$	DHFA	$4.95 \cdot 10^{-4}$	$1.38 \cdot 10^{-5}$	27.81
$[(phen)(PPh_3)(CO)_3Mo \cdot Hg(CN)_2 \cdot 0.5Hg(CN)_2$	DHFA	$4.21 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-5}$	43.93
$[(py)(CO)_3Mo]_2HgCN \cdot 0.5Hg(CN)_2$	----	-----	-----	-----
$[(py)(CO)_3W]_2HgCN \cdot 0.5Hg(CN)_2$	----	-----	-----	-----
Hg $[(Me-Cp)(CO)_3Mo]_2$	NITROBENCENO	10^{-3}	$1.47 \cdot 10^{-6}$	1.47

TABLA XIII. ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(\text{phen})\text{Mo}(\text{CO})_4$;
 $[\text{NN})(\text{N})\text{M}(\text{CO})_3]$ Y $(\text{N})_3\text{M}(\text{CO})_3$ [NN= bipy, phen ; N= py ; M= Mo, W] CON $\text{Hg}(\text{CN})_2$

$\text{phen}(\text{CO})_3\text{Mo}_2\text{Hg}(\text{CN})_2$	$[\text{bipy}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{HgCH}_3\text{O}_2\text{SHg}(\text{CN})_2$	$\text{phen}(\text{CO})_3\text{Mo}_2\text{HgCH}_3\text{O}_2\text{SHg}(\text{CN})_2$	Asignación
2100 h	2100 h	2100 h	} ν_{CN}
2090 m	2090 m	2085 m	
1975 h	1960 f	1975 h	} ν_{CO}
1945 mf	1945 f	1950 f	
1910 h			
1862 mf	1870 h	1870 f	
1820 mf	1838 mf	1823 mf	
1625 d		1625 d	} ν_{CC}
1598 d	1592 f		
1515 m		1512 m	
1490 d		1490 d	
	1462 f		
	1437 f		
1423 f		1420 f	
1337 d		1337 d	
1304 d	1307 f	1300 d	} δ_{CH}
1253 d	1235 m	1252 d	
1222 m	1212 m	1218 m	
	1167 m		
1145h-1138m	1150 m	1140h-1135m	
	1115 m		
	1098 m	1101	
	1062 m	1068	
	1040 m	1053	
	1020 m		
845 f	937	842 f	} γ_{CH}
770 m	753 f	768 m	
732h-722f	728 f	730h-718f	
655 d	645 m	643 m	} σ_{CCC}
645 m	632 d		
610 d	608 m	608 d	} δ_{CC}
592 f	599 d	590f-565d	} δ_{MCO}
523f-515h	582f-518f	522d-518f-510h	
485 m	493 f	485 m	
457 m	450 f	452 m	} $\nu_{\text{MCO}} \times 2$
439 m	436 m	438 m	
423 m	415 f	420 m	} L(A)
362 m	360 d	350 d	} ν_{MCO}
325 m	332 m	325 f	} ν_{HgCN}
240 m		238 m	} L(C)
228 f		222 f	
	208 m		

continuación

$[\text{phen}(\text{CO})_3\text{W}_2\text{H}_2(\text{CN})_2 \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2]$	$[\text{py}(\text{CO})_3\text{Mo}_2\text{H}_2\text{CN} \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2]$	$[\text{py}(\text{CO})_3\text{W}_2\text{H}_2\text{CN} \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2]$	Asignación
2100 h	2101 f	2105 f	} ν_{CN}
2090 d	2055 h	2040 h	
1960 h	1980 f	1977 f	} ν_{CO}
1940 f	1955 f	1944 f	
1855 mf	1872 mf	1864 mf	}
1815 mf			
1620 d			}
	1598 m	1600 m	
1510 m			}
1490 d	1482 m	1482 m	
	1440 f	1440 f	} ν_{CC}
1420f-1410h			
	1352 d	1352 d	}
1250 d		1256 d	}
1220 d	1217 m	1217 m	
1137 m	1148 m	1150 d	} δ_{CH}
	1062 f	1062 m	
	1037 m	1038 d	}
	1005 m	1008 d	
842 f			}
770 d	750 f	752 f	
730h-718f	690 f	688 f	} γ_{CH}
642 d	645 d	643 d	} α_{CCC}
630 d	628 d	630 d	
			} δ_{CC}
585 m	579 mf	576 f	}
518h-510f	510 m	505 m	
490 m	493 m		} δ_{HCO}
452 d	452 m	458 f	} $\nu_{\text{HCO}} \%$
440 m	438 m	432 m	
			} δ_{HCO}
422 d			
368 m			} L(A)
335m-302m			} ν_{HCO}
235 m			} $\nu_{\text{H}_2\text{CN}}$
220 d			
			} L(C)

TABLA XIV. ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(NN)(PPh_3)_3Mo(CO)_3$ [NN= bipy, phen] CON $Hg(CN)_2$		
$(bipy)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2 \cdot 0.5Hg(CN)_2$	$(phen)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2 \cdot 0.5Hg(CN)_2$	Asignación
2090	2090	ν_{CN}
1960 f	1975 h	ν_{CO}
1940 mf	1947 mf	
1865 mf	1865 mf	
1830 mf	1820 mf	
	1620 d	ν_{CC}
1595 m	1595 d	
1475 d	1510 m	
1462 f	1472 d	
1432 f	1418 f	δ_{CH}
1305 m	1295 d	
1235 m		
1212 d	1215 d	
1167 m		
1150 m	1135 m	
1112 d		
1090 m	1088 m	
1060 d		
1038 d		
1020 m		
993 m	993 d	ν_{CH}
	842f-825h	
755 mf		
742 f	755h-742m	
728 m	718 f	
707 m	704 d	
688 f	687 m	α_{CCC}
646 d	642 d	
610 m	608 d	
600 d		
587 f	588 f	δ_{MCO} + y "X sens" $(PPh_3)_3$
518f-510h 500m-492h-485h	518f-510h 497d-483m	
452 m	450 m	ν_{MCO} y/o δ_{MCO} + "Xsens" $(PPh_3)_3$
437 m	437 d	
418 m	422 m	$L(A)$
	392 d	
363 m	363 d	δ_{CC} ν_{MCO}
337 f	327 f	
310 f	305 m	ν_{HgCN}
267 f	265 f	δ_{HCN}
	238 m	
208	222 f	$L(C)$

Tabla XV. Espectro IR de producto de reacción del $[(\text{MeCp})(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$ con $\text{Hg}(\text{CH})_2$

$[(\text{MeCp})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{Hg}$	Asignación
3100 d	} ν_{CH}
2920 d	
1965 mf	} ν_{CO}
1945 mf	
1890 mf	
1870 mf	
1850 mf	
1475 m	} ν_{CC}
1452 m	
1390 m	
1380 m	
1360 m	
1260 d	} β_{CH}
1055 m	
1025 m	
870 m	} γ_{CH}
840 d	
820 f	
810 f	
670 d	} α_{CCC}
630 d	
585 mf	} $\delta_{\text{MCO}} + \nu_{\text{M+CO}}$
562 mf	
500 mf	
460 mf	
430 d	
390 m	} $\nu_{\text{M-anillo}} + \delta_{\text{CMC}}$
340 d	
320 d	

TABLA XVI. ESPECTROS ELECTRONICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(phen)Mo(CO)_4$; $(NN)(L)Mo(CO)_3$; $(py)_3Mo(CO)_3$ $[NN = bipy, phen; L = py, 6 PPh_3]$ Y $(n^5-C_5H_5)Mo(CO)_3$ CON $Hg(CN)_2$

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	λ (nm)	ν (cm^{-1})	A	ϵ	log. ϵ	Asignación
$(phen)(CO)_3Mo \left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]_2 Hg(CN)_2$	DMFA	$3.05 \cdot 10^{-5}$	445	22472	0.1940	6382	3.80	$M \rightarrow L_{NN}$
			390h	25641	0.1754	5754	3.76	$M \rightarrow \pi^*CO + d \rightarrow d$
			293h	34130	0.7735	25370	4.40	$M \rightarrow \pi^*CH$
			272	36765	1.9139	62777	4.79	$\pi^*L_{NN} + \pi^*L_{NN}$
$(bipy)(CO)_3Mo \left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]_2 HgCN.O.5Hg(CN)_2$	DMFA	$7.10 \cdot 10^{-5}$	440	22727	0.2281	3212	3.50	$M \rightarrow L_{NN}$
			395h	25316	0.2312	3255	3.51	$d \rightarrow d + M \rightarrow \pi^*CO$
			287	34843	2.0494	28857	4.46	$M \rightarrow \pi^*CO$
$(phen)(CO)_3Mo \left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]_2 HgCN.O.5Hg(CN)_2$	DMFA	$3.12 \cdot 10^{-5}$	440	22727	0.0877	2813	3.45	$M \rightarrow L_{NN}$
			387h	25839	0.0957	3069	3.49	$d \rightarrow d + M \rightarrow \pi^*CO$
			295h	33898	0.6379	20460	4.31	$M \rightarrow \pi^*CO$
			270	37037	1.8102	58062	4.76	$\pi^*L_{NN} + \pi^*L_{NN}$
$bipy(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2.O.5Hg(CN)_2$	DMFA	$4.95 \cdot 10^{-5}$	485	20618	0.0694	1401	3.14	$d \rightarrow d + M \rightarrow L_{NN}$
			390h	25641	0.2392	4829	3.68	$d \rightarrow d + M \rightarrow \pi^*CO$
			285	35087	1.2320	25018	4.40	$M \rightarrow \pi^*CO$
$(phen)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2.O.5Hg(CN)_2$	DMFA	$8.41 \cdot 10^{-5}$	450	22222	0.0431	512	2.71	$d \rightarrow d ?$
			328	30488	0.1994	2370	3.37	$d \rightarrow d + M \rightarrow \pi^*CO$
			275	36363	2.1451	25499	4.41	$\pi^*L_{NN} + \pi^*L_{NN}$
$(py)(CO)_3Mo \left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]_2 HgCN.O.5Hg(CN)_2$	DMSO		360	27777				
			283	35335				
			265h	37736				
			260	38461				
$Hg \left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]_2 MeCp(CO)_3Mo \left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]_2$	Acetonitrilo	$5.17 \cdot 10^{-5}$	366	27322	1.2822	24802	4.39	$M \rightarrow \pi^*CH + M \rightarrow \pi^*areno$
			250h	40000	1.2899	24950	4.40	$M \rightarrow \pi^*CH$
			230	43478	1.4358	27772	4.44	$M \rightarrow \pi^*CO$

TABLA XVII. ESPACIADO E INTENSIDAD RELATIVA DE LAS LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(NN)(PPh_3)_2Mo(CO)_3$ | $NN = bipy, phen$ | $CON Mg(CH_3)_2$

$Mg(CH_3)_2$		$(bipy)(PPh_3)_2Mo(BOD)_3$		$(bipy)(PPh_3)_2(CO)_3MoMg(CH_3)_2 \cdot 0.5Mg(CH_3)_2$		$(phen)(PPh_3)_2Mo(CO)_3$		$(phen)(PPh_3)_2(CO)_3MoMg(CH_3)_2 \cdot 0.5Mg(CH_3)_2$	
$d(hkl)$	$I(\%)$	$d(hkl)$	$I(\%)$	$d(hkl)$	$I(\%)$	$d(hkl)$	$I(\%)$	$d(hkl)$	$I(\%)$
6.54	8	8.21	77	8.16	45	7.49	18	8.19	59
4.85	70	7.76	50	7.79	22	7.28	26	7.99	45
3.89	14	7.46	22	7.18	24	7.14	18	6.28	100
7.73	100	7.08	31	6.16	100	6.46	17	6.19	73
3.427	20	6.75	25	5.34	46	6.01	48	5.87	78
3.036	20	6.46	21	5.11	47	4.91	22	5.43	43
2.83	4	5.99	25	5.02	23	4.81	19	5.20	69
2.57	21	5.42	28	4.40	67	4.73	15	5.17	68
2.52	80	5.06	20	4.05	53	4.48	100	5.05	45
2.44	12	4.47	100	3.95	29	4.35	15	4.78	50
2.42	10	4.34	42	3.86	25	4.25	14	4.39	41
2.27	10	4.26	20	3.77	28	4.11	17	4.34	41
2.22	10	4.16	21	3.73	29	3.71	15	4.31	42
2.18	4	4.11	19	3.56	22	3.60	33	4.14	36
2.16	14	4.06	24	3.43	36	3.55	16	4.06	64
2.03	10	3.73	17	3.42	42	3.43	18	3.95	40
2.01	14	3.61	31	3.39	41	3.33	27	3.56	41
1.99	4	3.52	57	3.06	40	3.06	49	3.41	52
1.89	10	3.47	24	2.89	44	2.99	42	3.39	56
		3.41	16	2.88	44	2.84	13	3.25	49
		3.35	15	2.65	32	2.65	16	3.14	45
		3.30	23	2.63	33	2.57	16	3.05	53
		3.22	15	2.59	31	2.41	10	2.70	46
		3.18	14	2.50	29	2.25	15	2.51	35
		3.12	14	2.39	31	2.24	15	2.28	34
		3.06	43	2.36	30	2.13	14		
		2.98	28	2.32	34				
		2.88	16	2.28	27				
		2.79	15						
		2.76	11						
		2.73	13						
		2.65	26						
		2.56	18						
		2.51	14						
		2.46	14						
		2.38	13						
		2.35	15						
		2.34	11						

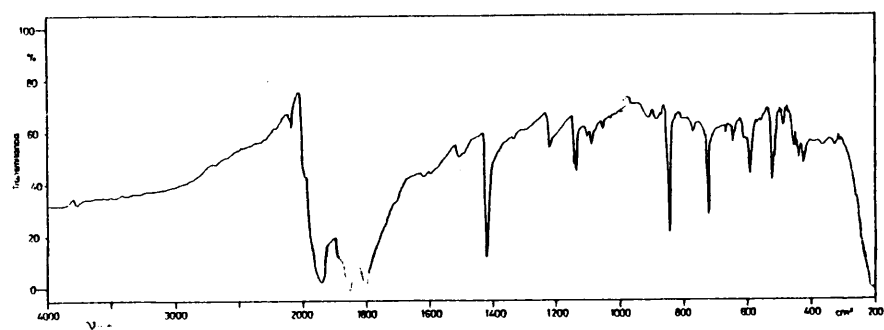


Fig. 28. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}_{1/2}\text{Hg}(\text{CN})_2$.

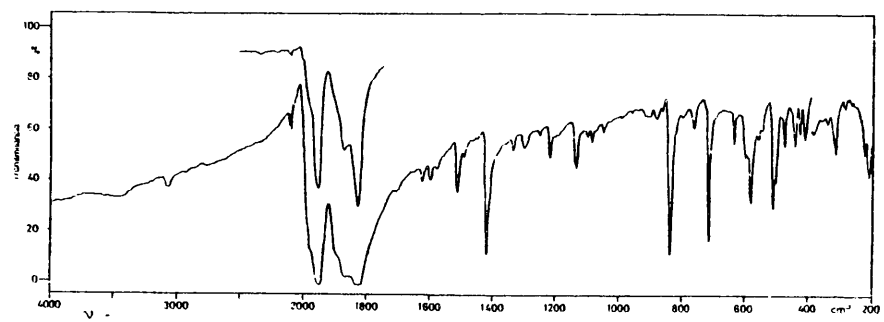


Fig. 29. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W}_{1/2}\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$.

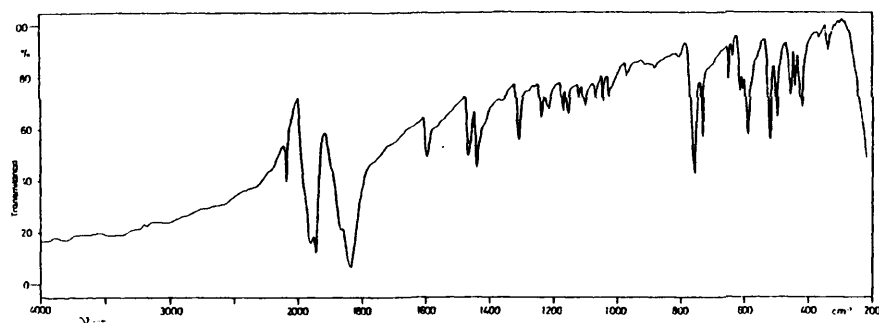


Fig. 30. Espectro IR del complejo $[(bipy)(CO)_3Mo]_2HgCN \cdot 0,5Hg(CN)_2$.

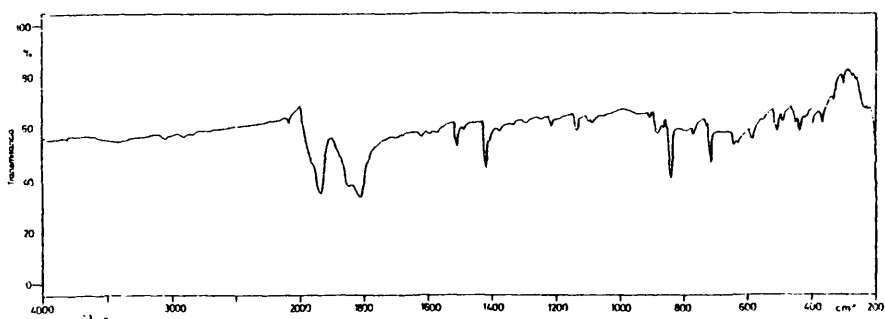


Fig. 31. Espectro IR del complejo $[(phen)(CO)_3Mo]_2HgCN \cdot 0,5Hg(CN)_2$.

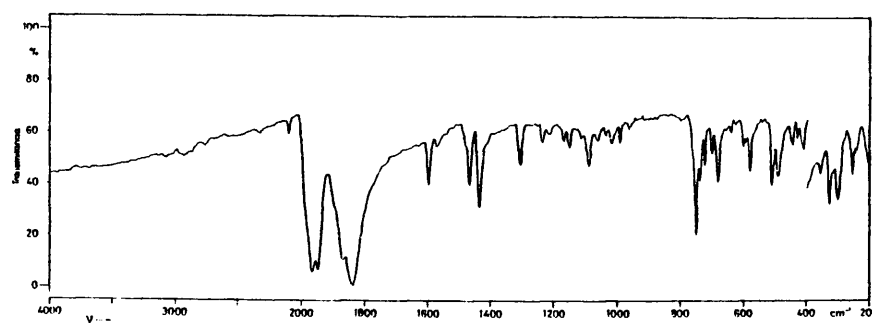


Fig. 32. Espectro IR del complejo $(bipy)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2 \cdot 0.5Hg(CN)_2$.

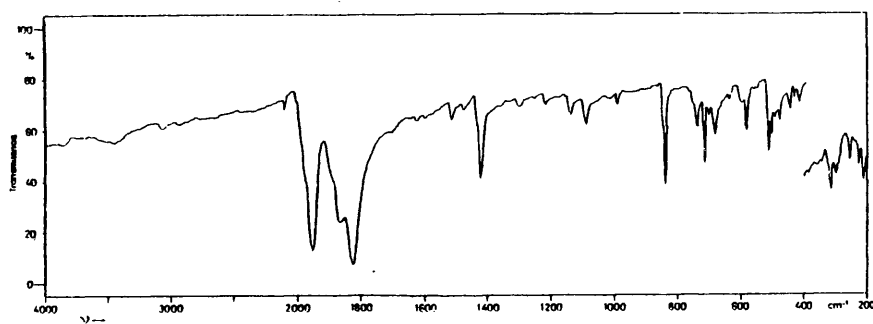


Fig. 33. Espectro IR del complejo $(phen)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2 \cdot 0.5Hg(CN)_2$.

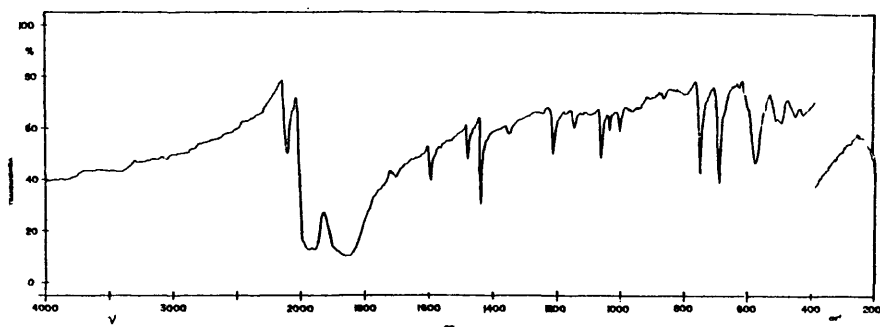


Fig. 34. Espectro IR del complejo $(py)(CO)_3Mo_{12}HgCN \cdot 0.5Hg(CN)_2$.

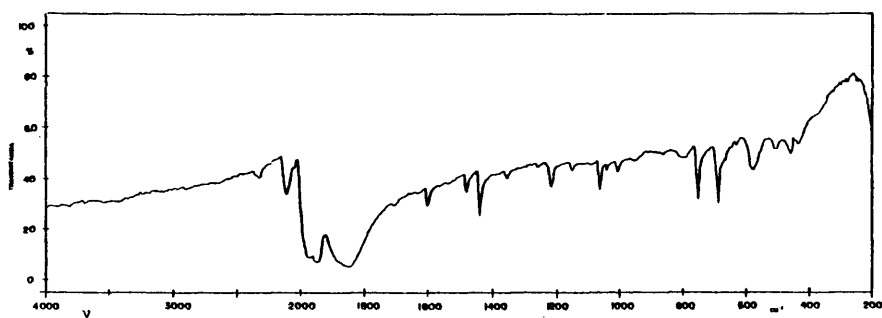


Fig. 35. Espectro IR del complejo $(py)(CO)_3W_{12}HgCN \cdot 0.5Hg(CN)_2$.

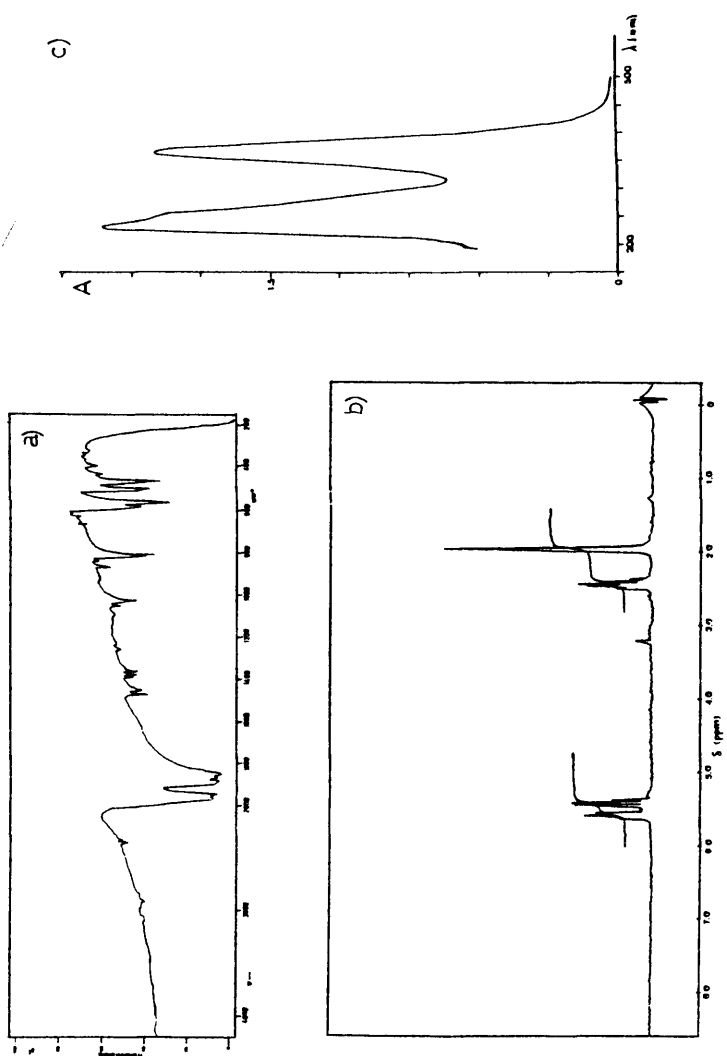


Fig. 36. Espectros del complejo $(n^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_3\text{Mo } 2\text{Hg}$. a) IR, b) RMN ^1H , c) electrónico.

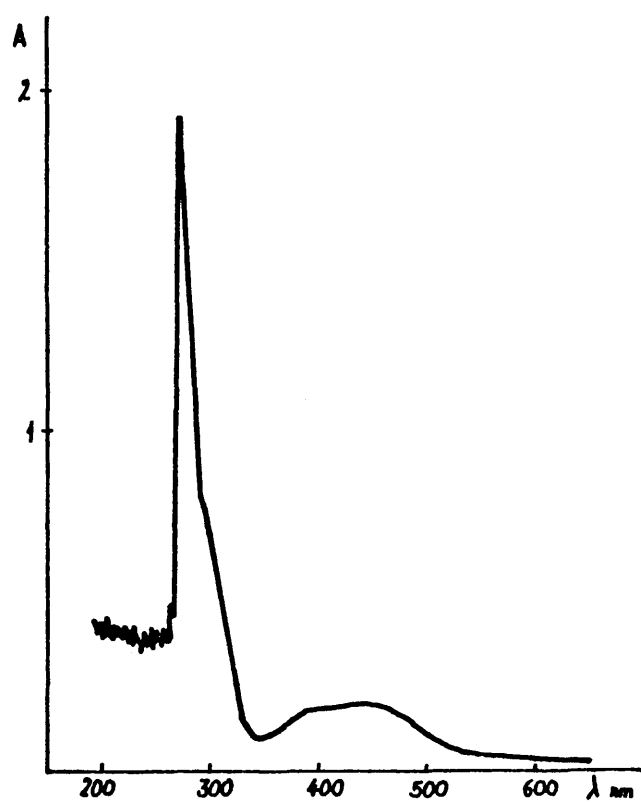


Fig. 37. Espectro electrónico del complejo $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{Hg}(\text{CN})_2$.

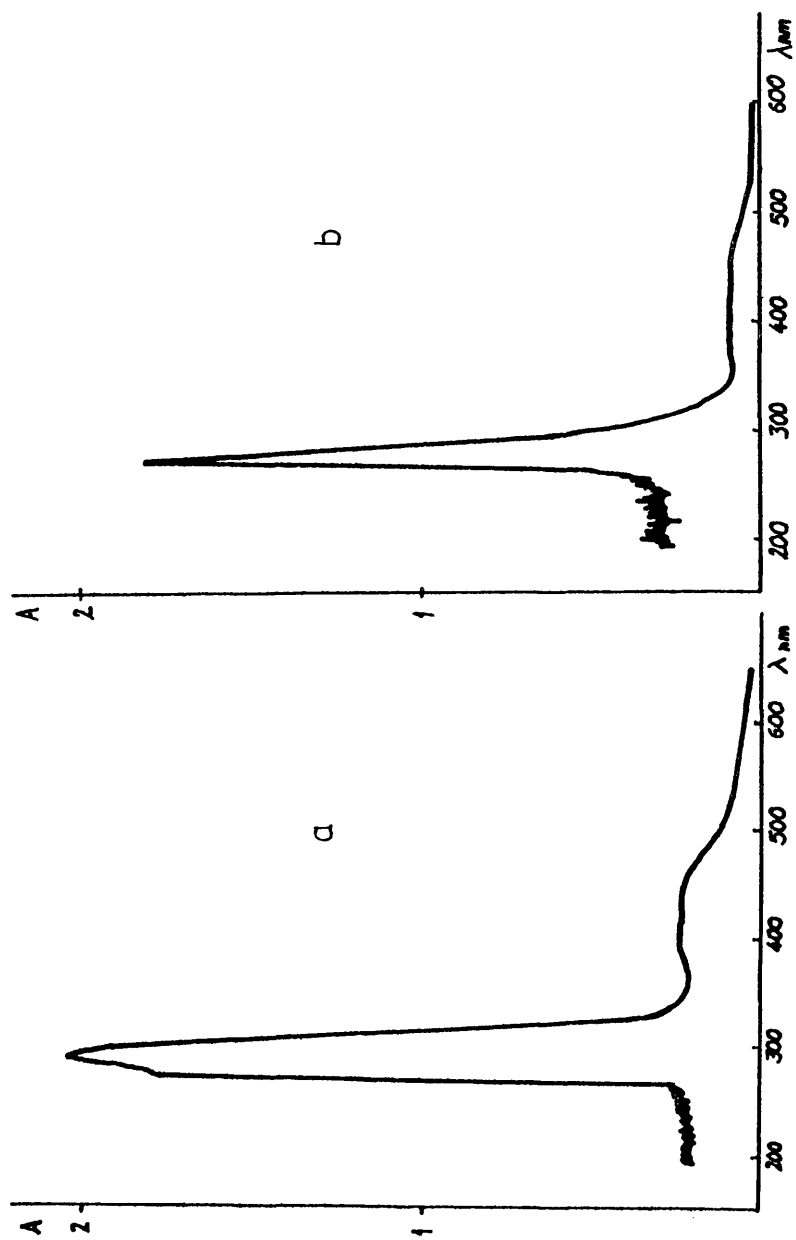


Fig. 38. Espectros electrónicos de a) $[\text{bipy}](\text{CO})_3\text{Mo}_{12}\text{HgCN} \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$, b) $[\text{phen}](\text{CO})_3\text{Mo}_{12}\text{HgCN} \cdot 0.5\text{Hg}(\text{CN})_2$.

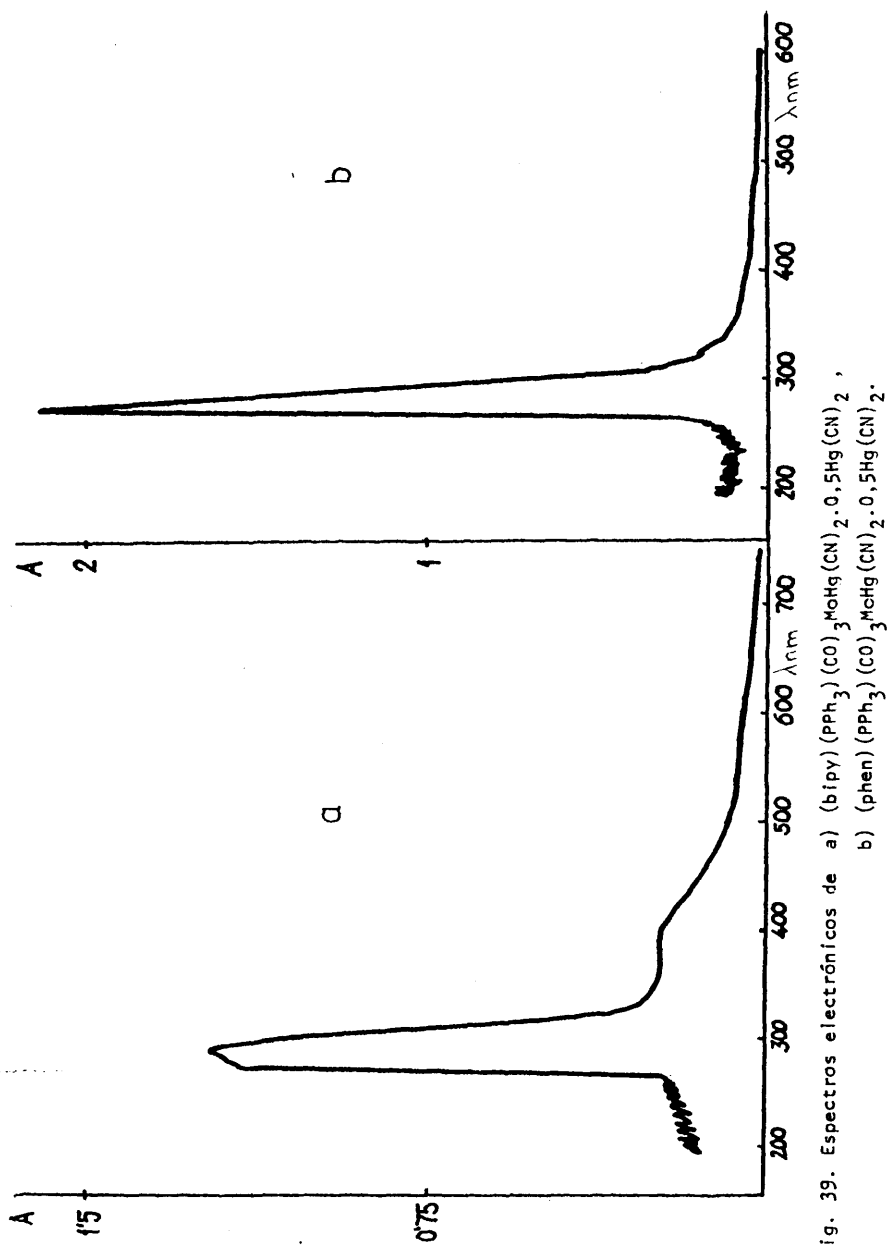


Fig. 39. Espectros electrónicos de a) $(bipy)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2 \cdot 0.5Hg(CN)_2$,
b) $(phen)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2 \cdot 0.5Hg(CN)_2$.

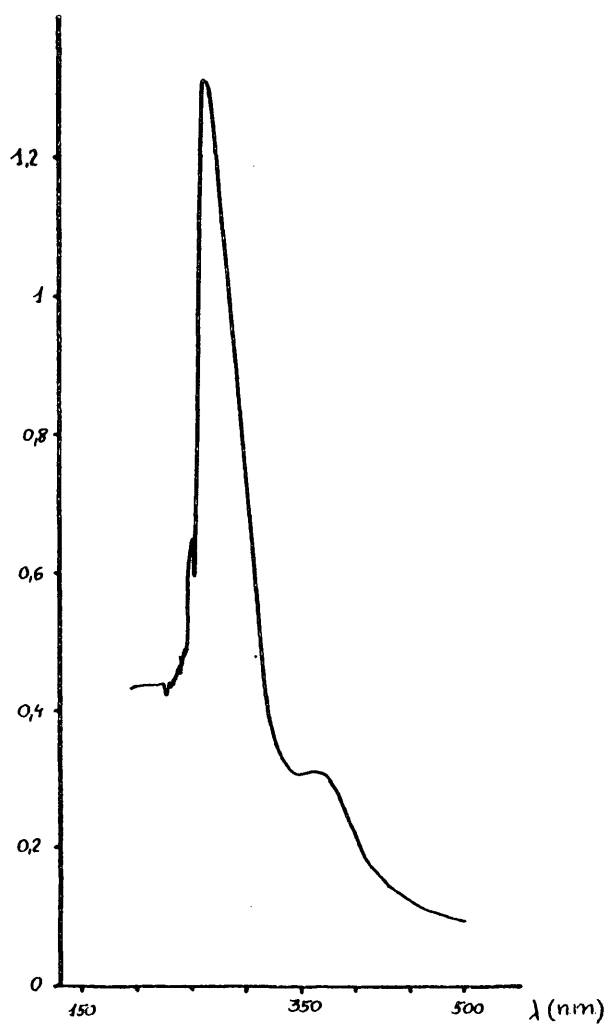


Fig. 40. Espectro electrónico del complejo $[(py)(CO)_3Mo]_2HgCN \cdot 0,5Hg(CN)_2$.

II.3 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

CONSIDERACIONES GENERALES

Las reacciones de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y carbonilocomplejos de molibdeno y wolframio con ligandos NN, N ó P dadores de formulación $\text{NNM}(\text{CO})_4$, $(\text{N})_3\text{M}(\text{CO})_3$, $(\text{NN})(\text{N})\text{M}(\text{CO})_3$ y $(\text{NN})(\text{P})\text{M}(\text{CO})_3$ conducen siempre a compuestos bimetalicos a través de eliminación de grupos CO o ligandos piridina. Sólo los complejos con ligandos mixtos $(\text{NN})(\text{P})\text{M}(\text{CO})_3$ interaccionan con el pseudohaluro mercurico sin sustitución de ligandos.

Los productos obtenidos a partir de carbonilocomplejos con ligandos NN - dadores responden a formulaciones en las que permanece invariante el grupo $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_3$ independientemente del compuesto de partida. Estos derivados contienen dos unidades $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_3$ por átomo de Hg, así como, en la mayor parte de los casos, moléculas adicionales del aceptor unidas mediante interacciones intermoleculares.

En los derivados obtenidos a partir de los $(\text{N})_3\text{M}(\text{CO})_3$ la reacción transcurre con eliminación de dos ligandos piridina y formación de especies $[(\text{N})(\text{CO})_3\text{M}]_2\text{Hg}$.

Estequiometrias análogas, han sido encontradas en diversas ocasiones, para compuestos con enlace $\text{M}_T\text{-Hg}$ en los que se ha puesto de manifiesto la existencia de enlaces $\text{M}_T\text{-Hg-M}_T$ lineales.

REACCIONES DE LOS $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$ con $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Las especies tetracarbonílicas de Mo y W, $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{NN}=\text{bipy, phen, dmp}$) no conducen a compuestos intermetálicos en sus reacciones con $\text{Hg}(\text{CN})_2$ con la salvedad del producto aislado a partir del $\text{phenMo}(\text{CO})_4$. En los restantes casos se obtienen productos de descomposición o se aíslan únicamente los productos de partida.

Reacción de $\text{phenMo}(\text{CO})_4$

El phenMo(CO)_4 reacciona, en acetona, bajo atmósfera de nitrógeno, con Hg(CN)_2 y desprendimiento de CO, dando lugar a un compuesto amarillo cuyos datos analíticos (Tabla XI) justifican la formulación del mismo como $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{Hg(CN)}_2$. La permanencia en el medio de reacción da lugar a la descomposición del mismo con liberación de Hg metálico.

El producto aislado es inestable a la luz y estable al aire por cortos periodos de tiempo; insoluble en la mayor parte de los disolventes habituales y ligeramente soluble en DMFA y DMSO. Las soluciones obtenidas descomponen con el tiempo.

Las medidas de conductividad molar en DMFA (Tabla XII) justifican el carácter neutro de la especie formada.

Espectros IR.

El espectro IR (Fig. 28) muestra dos bandas desdobladas de fuerte intensidad en la región de $2000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ que se asignan a las vibraciones $\nu(\text{CO})$ y se encuentran modificadas respecto al producto de partida (Tabla XIII).

La aparición de una banda a $2090\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ que se atribuye a la vibración de tensión $\nu(\text{CN})$, implica una fuerte modificación en la naturaleza de los grupos CN en la especie formada respecto a la que presentan en el Hg(CN)_2 en la que aparece a 2195 cm^{-1} (53). El bajo valor observado para dicha frecuencia ha sido encontrado en otros complejos de Mo con Hg(CN)_2 (40) y atribuido a un incremento en la naturaleza iónica de las interacciones y en la carga negativa del átomo de nitrógeno. En nuestro caso puede indicar también la existencia de interacciones en el compuesto entre el Hg y el grupo ciano vía nitrógeno.

En la región de frecuencias inferior a 450 cm^{-1} , donde son de esperar las vibraciones de los enlaces Hg-CN, se pueden encontrar también bandas debidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{MCO})$ así como bandas del ligando phen activadas por coordinación, razón por la cual su asignación resulta complicada. No obstante una banda débil a 325 cm^{-1} puede ser tentativamente asignada a la vibración $\nu(\text{HgCN})$. El desplazamiento respecto al valor que dicha frecuencia pre-

senta en el $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (450 cm^{-1}), está de acuerdo con la existencia de una interacción análoga a la encontrada para esta misma especie con bases tradicionales (54-56).

La región de $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ donde es de esperar la aparición de las $\delta(\text{MCO})$, presenta cierta complejidad debida a la aparición de otras bandas del ligando NN dador. Tres bandas intensas a 592 f , $523\text{--}515\text{ mf}$ y 485 m cm^{-1} se asignan a las $\delta(\text{MCO})$ y se encuentran muy modificadas respecto al valor que presentan en el tetracarbonilo de partida. La banda fuerte a 362 cm^{-1} , asignada a la vibración de tensión $\nu(\text{MCO})$ en el $\text{phenMo}(\text{CO})_4$, desaparece al formarse este nuevo compuesto.

Por otra parte, la presencia del ligando phen, se pone de manifiesto por la aparición de las bandas del mismo en la región de $1600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ que presentan los desdoblamientos y desplazamientos característicos de la coordinación al átomo metálico (57,58). La banda a 423 cm^{-1} se asigna a una banda del ligando L(A) activada por efecto de coordinación.

Espectros Electrónicos

En las Figs. 21 y 37 se recogen las curvas de absorción de los complejos $\text{phenMo}(\text{CO})_4$ (I) y del producto resultante en su reacción con $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{Hg}(\text{CN})_2$ (II). Los datos numéricos se recogen en la Tabla XVI.

Las asignaciones de las bandas para la especie I se han realizado utilizando los criterios dados por Saito H. y col. (59) en la interpretación de los espectros UV-visible de los tetracarbonilodiaminocomplejos de Mo(0) y W(0) y sobre la base de un diagrama de OM simple (60). (Fig. 41).

La nueva especie tricarbónica (II) presenta un espectro análogo tanto en la forma como en la posición de las bandas, a la vez que un incremento en el coeficiente de absorptividad de las mismas. En él, la banda aguda a 272 nm se asigna a transiciones intraligando, dado que esta zona aparecen en otros phen-complejos y son poco afectadas por el cambio del átomo metálico.

Análogamente las bandas anchas y fuertes aproximadamente a 454 nm se atribuyen a transferencias de carga $M \rightarrow L_{phen}$ (61).

En los datos recogidos en la bibliografía sobre las transiciones electrónicas d-d, tanto para especies $M(CO)_6$ (60) como $(A-A)M(CO)_4$ (59) y $(areno)M(CO)_3$ (62-64) se indica, que dichas transiciones, aparecen como bandas en forma de hombros débiles cuya posición varía notablemente con la naturaleza del ligando y del disolvente (65-67); así en especies $M(CO)_6$ ($M=Mo, W$) aparecen en la región de 322-303 nm, para los $(N)M(CO)_5$ en la región 438-385 nm y para $(NN)M(CO)_4$ en la de 435-405 nm. No obstante, para los $(\pi-areno)M(CO)_3$ complejos, aunque no se ha estudiado la región de baja energía con detalle, las bandas débiles en esta zona pueden atribuirse a tales transiciones.

En los compuestos estudiados, las bandas en forma de hombros que aparecen a 405 y 390 nm se asignan tentativamente a transiciones d-d.

Finalmente es de destacar que en diferentes especies carbonílicas de Mo y W las bandas fuertes en la región de aproximadamente 333-294 nm, se asignan como debidas a transiciones de transferencia de carga $M \rightarrow \pi^* CO$.

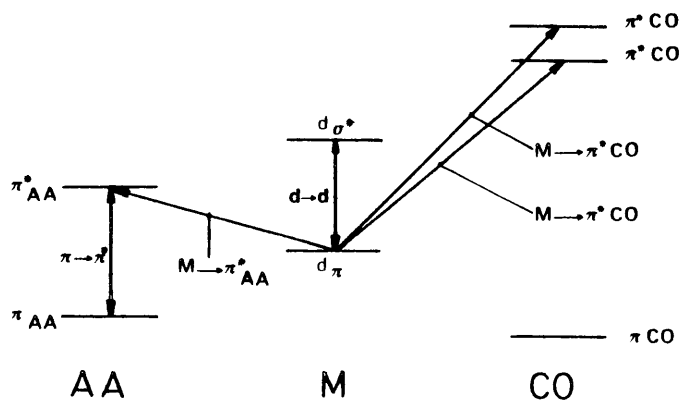


Fig. 41. Esquema de diagrama de niveles energéticos para carbonilos mixtos

Reacciones de $(NN)(py)Mo(CO)_3$

Los tricarbonilocomplejos $(NN)(py)Mo(CO)_3$ ($NN=bipy, phen$) presentan un comportamiento análogo en sus reacciones con $Hg(CN)_2$ como ácido de Lewis. Según se describe en la parte experimental, en suspensión de acetona y atmósfera de N_2 , ambos complejos forman con el pseudohaluro mercurico productos amarillos, que descomponen al cabo de un cierto tiempo a la luz y al aire, insolubles en los disolventes habituales y ligeramente solubles en DMFA y DMSO. Los datos de conductividad molar (Tabla XII) tomados en soluciones recientes de DMFA, justifican el carácter neutro de ambas especies.

Los datos analíticos están de acuerdo con la formulación $[(NN)(CO)_3Mo]_2HgCN.O,5Hg(CN)_2$ ($NN=bipy, phen$) según la cual es de esperar la presencia de dos unidades $(NN)M(CO)_3$ por átomo de Hg.

Las moléculas adicionales de $Hg(CN)_2$ se encuentran probablemente unidas a través de interacciones intermoleculares, análogamente a las encontradas en otras reacciones de complejos metálicos y $Hg(CN)_2$ como: $[(C_5H_5)(CO)_3Mo]_2Hg$ (33), $[(C_5H_5)(CO)_3Fe]_2Hg$ (68), $[Cp_2Ru]_2Hg$ (69).

Espectro IR

El espectro infrarrojo de ambos compuestos (Figs. 30,31) (Tabla XIII) tomado en pastilla de KBr en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, muestra sólo vibraciones internas de los ligandos CO, NN y CN.

También en estos nuevos compuestos obtenidos, la naturaleza de dicho grupo CN debe experimentar una notable modificación respecto al carácter covalente que presenta en el $Hg(CN)_2$ libre. Ello puede deducirse de los bajos valores de las frecuencias $\nu(CN)$ que aparecen a 2090 y 2100 cm^{-1} para el complejo con $bipy$ y $2085-2100\text{ cm}^{-1}$ para el de $phen$, respecto del valor de 2200 cm^{-1} en el $Hg(CN)_2$, lo cual puede atribuirse a la existencia de interacciones con ciertas características iónicas a través de grupos CN "pseudopuentes" Hg-Hg (40).

Las vibraciones correspondientes a los enlaces Hg-CN se atribuyen a las

bandas que aparecen a 330 y 325 cm^{-1} para los complejos con bipy y phen respectivamente. Estos valores son significativamente inferiores a los encontrados para el $\text{Hg}(\text{CN})_2$. No obstante se considera una asignación tentativa, dado que en la región 450-300 cm^{-1} , característica de estas vibraciones, aparecen también las correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{MCO})$ así como bandas de ligando NN activadas por coordinación (58). Por comparación con las de los otros complejos obtenidos con sustratos básicos análogos, se atribuyen las bandas a 450,436 y 452,438 cm^{-1} a las vibraciones de tensión $\nu(\text{MCO})$, para los bipy y phen complejos respectivamente.

El hecho más destacado en el espectro IR de ambos complejos corresponde a la ausencia de las bandas del ligando piridina. En los carbonilocomplejos de partida, $(\text{NN})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$ (NN=bipy, phen) las bandas a 748, 695 cm^{-1} y 752,698 cm^{-1} respectivamente, asignadas a vibraciones δ anillo y γCH del ligando piridina, presentan una considerable intensidad. La desaparición total de las mismas en los nuevos complejos indica la eliminación de dicho ligando en el transcurso de la reacción.

En la región de 1600-700 cm^{-1} aparecen bandas que se asignan a las vibraciones de los ligandos bipy y phen y en ambos casos presentan los desplazamientos y desdoblamientos característicos del efecto de coordinación (57).

Finalmente, hay que destacar, que las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ que aparecen a 1960, 1945, 1870 y 1832 cm^{-1} en el complejo con bipy y 1975, 1950, 1870 y 1823 cm^{-1} en el complejo con phen, se encuentran desplazadas aproximadamente 70 cm^{-1} hacia frecuencias mayores respecto a los valores encontrados en los tricarbonilos de partida. Ello es concordante con una disminución en la retrodonación $d\pi-p\pi$ metal-grupo carbonilo debido a un aumento del estado formal de oxidación del átomo central o a un incremento de la densidad de carga del mismo.

Espectros Electrónicos.

Los espectros de absorción para los complejos $(\text{NN})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$ y $[(\text{NN})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{HgCN} \cdot 0,5\text{Hg}(\text{CN})_2$ se recogen en las Figs 23, 24 y 38 y la asigna -

ción de sus bandas en la Tabla XVI.

Además de los aspectos ya comentados en los ejemplos del apartado anterior, se han tomado datos de la literatura sobre la asignación en la región de baja energía de complejos $LM(CO)_5$, con L menor que CO en fuerza del campo ligando (70-74). Se puede observar que en caso de ligandos L con orbitales π^* de baja energía, como piridina y piridinas-sustituidas, pueden existir transiciones de carga metal-ligando que solapan en muchas ocasiones con las transiciones d-d; dichas bandas aparecen en la región de 405-430 nm. De forma semejante, en los complejos C_{2v} como $cis-L_2M(CO)_4$, $L=py$, las transiciones de carga metal-ligando y las de campo-ligando solapan.

Las transiciones intraligando $\pi Lpy-\pi^* Lpy$ (75) aparecen como bandas intensas en la región UV-cercano.

Para las asignaciones correspondientes a las transiciones de transferencia de carga se considera el intervalo de 303-345 nm ya comentado en el apartado anterior y de forma análoga se tienen en cuenta el intervalo de 476-454 nm para las transiciones de transferencia de carga $M \rightarrow L_{NN}$.

En el $(phen)(py)Mo(CO)_3$ la banda a 272 nm asignada a vibración intraligando permanece sin alterar respecto al $(phen)Mo(CO)_4$ y lo mismo ocurre después de reaccionar con $Hg(CN)_2$. Para el $(bipy)(py)Mo(CO)_3$ la ausencia de la misma, en esta zona se atribuye a la oclusión por efecto del disolvente DMFA (76). Las bandas restantes se encuentran ligeramente modificadas por el cambio de ligandos.

Los derivados de $Hg(CN)_2$ obtenidos a partir de los complejos $(NN)(py)Mo(CO)_3$ presentan espectros semejantes al del preparado a partir del $(phen)Mo(CO)_4$, lo cual es coherente con un entorno equivalente para el Mo en las tres especies.

Reacción de $(phen)(py)W(CO)_3$

La adición de $Hg(CN)_2$ a una suspensión de $(phen)(py)W(CO)_3$ en acetona, -

según se describe en la parte experimental, da lugar a la formación de un producto naranja que manifiesta una notable inestabilidad a la luz y al aire. También en disolución DMFA y DMSO experimenta cambios, evolucionando rápidamente hacia disoluciones azuladas por lo cual no es posible la determinación de su conductividad molar.

Las determinaciones analíticas del mismo responden a una formulación $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 0,5\text{Hg}(\text{CN})_2$ análoga a la encontrada en casos anteriores. Los valores que se presentan en el espectro IR del compuesto, las frecuencias de vibración $\nu(\text{CO})$ y $\nu(\text{CN})$ (Fig. 29); Tabla XIII), son coherentes con la existencia de interacciones entre dos unidades $\text{phenW}(\text{CO})_3$ por átomo de Hg y posteriormente entre éste y moléculas de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ a través de grupos cianuros.

En compuestos tricarbónicos con enlaces W-Hg-W (77) las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ aparecen como bandas fuertes a 1992, 1967, 1912h, 1898 y 1884 cm^{-1} y en el tricarbonilocomplejo que se describe aparecen a 1960, 1940, 1855 y 1815 cm^{-1} desplazadas aproximadamente unos 80 cm^{-1} respecto del compuesto de partida.

Por otra parte, dos bandas débiles a 2090 y 2100 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$ presentan posiciones análogas a las observadas en anteriores casos, por lo que también es de esperar que se den interacciones con otras moléculas de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ a través de grupos CN.

Todas las asignaciones y deducciones de su espectro IR (Fig. 29; Tabla XIII) se realizan de forma análoga a las obtenidas para los anteriores complejos.

REACCIONES DE $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ CON $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Los complejos del tipo $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ reaccionan con $\text{Hg}(\text{CN})_2$ a través de una interacción que conduce a nuevos compuestos en los que se observan modificaciones en las frecuencias principales $\nu(\text{CO})$ y $\nu(\text{CN})$ de los derivados de partida. La reacción transcurre sin pérdida de ninguno de los ligandos presentes, según se deduce de la presencia en el espectro IR de sus frecuencias más características. Los diagramas de difracción de RX de los nuevos compuestos, indican que se trata de nuevas especies y no de mezclas de los productos reac-

cionantes.

Los complejos análogos de wolframio, $(NN)(PPh_3)W(CO)_3$, sólo dan lugar a productos de descomposición en su reacción con $Hg(CN)_2$.

Reacciones de $(NN)(PPh_3)Mo(CO)_3$

Por reacción con $Hg(CN)_2$ este tipo de compuestos forman, en disolución - de acetona, bajo nitrógeno y ausencia de luz, productos amarillo-ocre para el derivado con bipy y naranja para el de phen, cuyos datos analíticos responden a la formulación $(NN)(PPh_3)(CO)_3MoHg(CN)_2 \cdot 0,5Hg(CN)_2$.

Las especies obtenidas son insolubles en la mayor parte de los disolventes habituales y sólo se consigue obtener disoluciones en DMSO y DMFA que manifiestan un rápido cambio de coloración.

Las medidas de conductividad molar de soluciones recientes (Tabla XII) indican el carácter no electrolito de las especies formadas.

Espectro IR.

Los espectros IR (Figs. 32, 33, Tabla XIV) presentan las absorciones características de los ligandos bipy y phen (57, 58) así como del ligando PPh_3 (78) - todas ellas modificadas por coordinación.

En la región de altas frecuencias se observan una banda débil a 2090 y - 2087 cm^{-1} para los complejos con bipy y phen respectivamente análogas a las asignadas a la vibración de tensión $\nu(CN)$ en los derivados anteriormente comentados. Paralelamente a estas, las bandas débiles a 327, 310 y 325 cm^{-1} se asignan a las vibraciones $\nu(HgCN)$. Los desplazamientos de las frecuencias que implican los enlaces del grupo CN respecto a los valores encontrados para el $Hg(CN)_2$, presentes también en estos derivados, predicen la existencia de interacciones con otras moléculas de $Hg(CN)_2$ probablemente a través de grupos "pseudopuentes" (40).

La asignación de las bandas en la región de $2000-1800\text{ cm}^{-1}$ a las frecuencias de tensión $\nu(\text{CO})$ justifica desplazamientos de las mismas respecto a las de los productos de partida de un orden de magnitud, de 60 y 50 cm^{-1} hacia zonas de mayor frecuencia, para los respectivos complejos con bipy y phen. Dichos desplazamientos se encuentran en el margen de los ya establecidos para interacciones dador-aceptor en compuestos análogos (2).

Las restantes bandas se asignan según los criterios establecidos en los compuestos anteriores si bien las zonas del espectro características de $\delta(\text{MCO})$ presentan alta complejidad dada la presencia de otras bandas atribuidas al ligando PPh_3 (78).

Espectros Electrónicos

En las Figs 25, 26 y 39 se recogen los espectros de absorción de los $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (NN=phen, bipy) y los de sus productos de reacción con $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y los valores numéricos de sus bandas junto con el intento de asignación se muestra en la Tabla XVI.

Igual que en los casos anteriores existe, por una parte, notables analogías entre los espectros de los compuestos de partida y entre los de sus productos de reacción con $\text{Hg}(\text{CN})_2$ por otra. Ello está de acuerdo con las deducciones realizadas sobre la existencia de entornos equivalentes sobre el átomo metálico.

Las modificaciones en las bandas atribuidas a las transiciones d-d se consideran debidas al campo de ligandos.

Las transiciones de transferencia de carga $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando PPh_3 son de esperar por debajo de 222 nm (79) zona que no permite estudiar el disolvente-utilizado.

REACCIONES DE $(\text{py})_3\text{M}(\text{CO})_3$ CON $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Los complejos tricarbonyltripiridin de Mo y W reaccionan con $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -

con formación de nuevas especies mediante la eliminación de dos moléculas de -
ligando piridina.

Los datos analíticos de los productos obtenidos están de acuerdo con una formulación del tipo $[(py)(CO)_3M]_2HgCN.0,5(CN)_2$ análogos a la encontrada para los derivados obtenidos a partir de especies tricarbónicas con ligandos dados por nitrógeno.

Reacciones de $(py)_3M(CO)_3$

Las reacciones, en acetona, de los complejos $(py)_3Mo(CO)_3$ y $(py)_3W(CO)_3$ con $Hg(CN)_2$, bajo atmósfera de N_2 , conducen a la obtención de productos sólidos de color marrón en ambos casos, que presentan una notable inestabilidad al aire e insolubilidad en los disolventes habituales, razón por la cual no es posible la determinación de las medidas de conductividad molar. Durante el proceso de la reacción no se observa evolución de CO, aunque existe claramente un cambio en el color del sólido formado.

El espectro IR de los nuevos derivados (Figs. 34,35; Tabla XII) presenta como característica fundamental un desplazamiento considerable en las frecuencias de tensión $\nu(CO)$ respecto al valor que presentan en el tricarbonilo de partida (Tabla VII). A la vez se observa una disminución de las mismas al pasar de Mo a W, lo cual es coherente con la mayor basicidad de este (12).

La presencia del ligando piridina se evidencia en ambos compuestos por la aparición de sus bandas más características en la región de $700-600\text{ cm}^{-1}$ modificadas respecto al producto de partida.

Finalmente es de destacar también que los valores a los que aparece la frecuencia de tensión $\nu(CN)$ ($2101m, 2055h\text{ cm}^{-1}$) y ($2105m, 2040h\text{ cm}^{-1}$) para los complejos de Mo y W respectivamente, se encuentran en el mismo intervalo que presentan las especies análogas anteriormente comentadas.

REACCIONES DEL ANION $[(\eta^5-C_5H_4)(CO)_3Mo]^-$ CON $Hg(CN)_2$

Por tratamiento de una disolución en THF 6 diglima de la sal sodica del-

carbonilato complejo $[(\text{MeCp})(\text{CO})_3\text{Mo}]^-\text{Na}^+$ y $\text{Hg}(\text{CN})_2$ en medio acuoso, en proporción molar 2:1, se obtiene un precipitado amarillo cuyos datos analíticos son consistentes con la formulación propuesta para dicha sal. En la Tabla X se recogen estos, junto con algunas de sus propiedades más características.

Los valores de la conductividad molar (Tabla XII) tomados en una disolución de nitrobenzeno indican el carácter neutro del compuesto, lo que está de acuerdo con la existencia de enlaces covalentes entre los sustratos que interaccionan.

Espectro IR.

Se ha registrado el espectro IR (Fig. 36) en pastilla de KBr, en la región de $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, y en la Tabla XV se recogen las asignaciones de las bandas más características que se realizan de acuerdo con las dadas por J. Parker para los complejos dimeros $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ (80).

En la región características de las vibraciones de deformación de los anillos ciclopentadienilos enlazados π aparecen un conjunto de bandas desdobladas entre $870\text{ y }820\text{ cm}^{-1}$ y las vibraciones de tensión metal-anillo también se observan en los intervalos esperados entre $370\text{ y }330\text{ cm}^{-1}$.

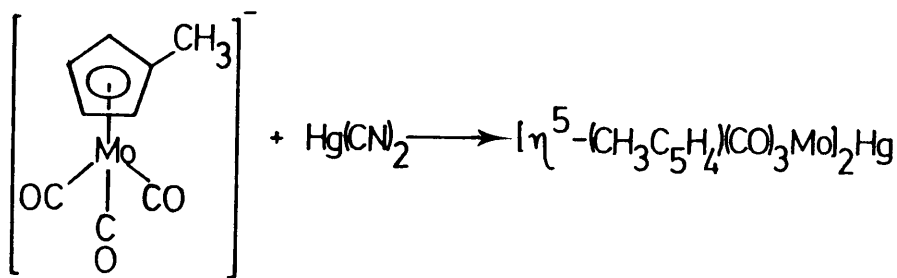
Es de destacar la ausencia de bandas en la región de las vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$ así como la existencia de bandas atribuidas a las vibraciones de tensión y deformación de los enlaces Hg-CN. La no existencia de grupos cianuro en la sal mercurica es también coherente con la formulación propuesta y sugiere que en la reacción tiene lugar el desplazamiento de los grupos pseudohaluros enlazados al mercurio, por los carbonilocomplejos $\text{CpMo}(\text{CO})_3$.

Por otra parte es de interés comentar que en la región de las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ se observa una serie de bandas de intensidad fuerte a $1965, 1945, 1890, 1870\text{ y }1850\text{ cm}^{-1}$. Este hecho había sido atribuido en otros tricarbonilocomplejos a la posible presencia de diferentes isómeros, aunque también se atribuye a efectos de red en el sólido (31). Sin embargo Fischer y Noack (33) en el espectro del complejo análogo $\text{Hg}[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ interpretan el desdoblamiento de las bandas debidas a las vibraciones $\nu(\text{CO})$ que aparecen a

1998, 1971, 1917, 1908 1880 cm^{-1} en términos de un único isómero pero con una configuración "sesgada" de los grupos $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$ alrededor del sistema lineal Mo-Hg-Mo . El desdoblamiento semejante encontrado en nuestro compuesto, puede atribuirse a una situación análoga.

Las propiedades semejantes y el análogo comportamiento entre el derivado $\text{Hg}[(\text{MeCp})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ y el del $\text{Hg}[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ hacen pensar en una situación equivalente de los enlaces Mo-Hg . En base a la estructura cristalina del ciclopentadienil derivado que ha puesto de manifiesto la existencia de dos enlaces lineales Mo-Hg-Mo con distancias aproximadamente iguales a 2,80 Å que implican su carácter covalente.

El conjunto de datos comentados nos hacen sugerir, que la reacción que transcurre se puede interpretar probablemente de la siguiente forma:



Espectro Electrónico.

Se ha registrado el espectro electrónico del compuesto, en la región de 190-900 nm, en disolución de acetonitrilo 10^{-4}M . La curva de absorción se muestra en la Fig. 36 y presenta las bandas de máxima absorción 360 y 230 nm con un hombro a 250 nm.

En la Tabla X se dan los valores de los λ_{max} así como sus coeficientes de

absortividad molar correspondientes. Las asignaciones de dichas bandas se realizan se acuerdo con las dadas para arenotricarbonilocomplejos de Mo(0) (62-64).

Espectro de RMN H^1 .

En la Fig. 36 se representa el espectro de RMN H^1 del derivado $[(MeCp)(CO)_3Mo]_2Hg$. En él pueden observarse la aparición de dos señales en forma de multiplete a valores de $\delta = 5,45$ y $5,65$ ppm que se atribuyen a la no equivalencia de los protones del anillo ciclopentadienilo producido por el sustituyente alquilico; y una señal a $2,5$ ppm característica de los protones del grupo CH_3 .

Puede destacarse la proximidad a la que aparecen las dos señales correspondientes a las dos clases de protones del anillo enlazado π que implica una equivalencia mayor de estos, de la encontrada en otros metilciclopentadienilocomplejos de metales de transición (81). Ello puede atribuirse en principio a la presencia de los enlaces Mo-Hg, ya que esta separación encontrada en la sal, no difiere notablemente al formarse otros derivados asimétricos con haluros de mercurio (82) del tipo $[MeCp(CO)_3MoHgX]$.

III. REACCIONES DE LOS CARBONILOCOMPLEJOS CON HgX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

III.1 PROCEDIMIENTO DE REACCION

III.1.1. Reacciones de carbonilocomplejos $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$

Método general

Las reacciones se han llevado a cabo según el método descrito por K. Edgar y col. (3) que consiste en adicionar una disolución de HgX_2 en acetona sobre el $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$ y agitar la mezcla de reacción hasta que cesa el desprendimiento de CO. Los compuestos, que precipitan en el medio de reacción, se aíslan por filtración y se secan a vacío.

Se han preparado con fines comparativos los derivados $(\text{NN})(\text{CO})_3\text{MHgX}_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{NN}=\text{bipy}, \text{phen}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) y $(\text{bipy})(\text{CO})_4\text{W} \cdot 2\text{HgCl}_2$ descritos en la bibliografía, cuya caracterización se había reducido a los datos analíticos y espectroscopía IR en la zona de frecuencias de tensión $\nu(\text{CO})$.

El procedimiento descrito se hace extensivo para la preparación de los nuevos derivados con 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (dmp) como ligando y se describe a continuación

Reacción de $(\text{dmp})\text{Mo}(\text{CO})_4$ con HgX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

Formación de $(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{MoHgCl}_2$

La agitación durante 36 horas, en atmósfera inerte y ausencia de luz de 0,21g (0,5 mmol) de $(\text{dmp})\text{Mo}(\text{CO})_4$ y 0,14g de HgCl_2 (0,5 mmol) en acetona (8 ml) conduce a la formación de un producto amarillo-naranja que se aísla por filtración en N_2 y se lava con acetona. Se seca a vacío. El producto descompone en el intervalo 163-165°C.

Rendimiento: 0,30g (47,5%). Análisis: Calculado (%C 30,92; %H 1,81; %N 4,72) - Encontrado (%C 30,89; %H 1,45; %N 4,15)

Al hacer la reacción del $(\text{dmp})\text{Mo}(\text{CO})_4$ con HgBr_2 en proporción molar 1:4

se observa desprendimiento de CO, pero no se pudo aislar ningún compuesto definido ya que rápidamente descompone en el medio con liberación de Hg metálico.

Reacción de $(dmp)W(CO)_4$ con HgX_2 ($X=Cl, Br$)

Formación de $(dmp)(CO)_3W.nHgX_2$, ($X=Cl, Br$; $n = 1.5, 2$)

Una disolución de 0,66g de $HgCl_2$ (2,4 mmol) en 15 ml de acetona se adiciona, en contra corriente de N_2 a 0,26g de $(dmp)W(CO)_4$ (0,5 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 7 días y el precipitado de color naranja se aísla por filtración, se lava con acetona y se seca a vacío. Descompone a 167-170°.

Rendimiento 0,26g (57%). Análisis: Calculado (%C 23,11; %H 1,35; %N 3,17) Encontrado (%C 22,58; %H 1,27; %N 3,01)

La reacción análoga, en proporción molar 4:1 de 0,67g de $HgBr_2$ (1.8 mmol) y 0,23g de $(dmp)W(CO)_4$ (0,46 mmol) conduce a la aparición de un compuesto naranja, cuyos datos analíticos corresponden a $(dmp)(CO)_3W.2HgBr_2$

Rendimiento 0.22g (40%), Análisis: Calculado (%C 17,0; %H 1,00; %N 2,34) Encontrado (%C 17,55; %H 1,00; %N 2,31)

Reacción de $(phen)W(CO)_4$ con HgI_2

Formación de $(phen)(CO)_3WHgI_2$

La agitación durante 24 horas de 0,30g (0,63 mmol) de $(phen)W(CO)_4$ y 0,57g (1,26 mmol) de HgI_2 en 30 ml de acetona conduce a un producto de color azafrán que se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío. El compuesto descompone sin fundir a 171-180°C.

Rendimiento: 0,32g (56%). Análisis: Calculado (%C 19,96; %H 0,88; %N 3,10) Encontrado (%C 19,64; %H 0,83; %N 2,99)

III.1.2 Reacciones de carbonilocomplejos $(NN)(py)M(CO)_3$

Reacción de $(bipy)(py)Mo(CO)_3$ con $HgCl_2$

Formación de $(bipy)(CO)_3MoHgCl$

A una suspensión de 0,21g (0,5 mmol) de $(bipy)(py)Mo(CO)_3$ en acetona, se

adiciona una disolución de 0,14g (0,5 mmol) de HgCl_2 en acetona (20 ml). La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos y el producto de color naranja obtenido se filtra, se lava con acetona y se seca a vacío. Todas las operaciones se realizan en atmósfera de N_2 y ausencia de luz. El compuesto descompone sin fundir en el intervalo 160-167°. Rendimiento: 0,16g (55%). Análisis: Calculado (%C 27,28; %H 1,39; %N 4,89) Encontrado (%C 27,31; %H 1,34; %N 4,73)

Reacción de $(\text{phen})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$ con HgCl_2
Formación de $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{MoHgCl}$.

Por agitación durante 24 horas, en atmósfera de N_2 y ausencia de luz de 0,44g (1 mmol) de $(\text{phen})(\text{py})\text{Mo}(\text{CO})_3$ y 0,27 (1 mmol) de HgCl_2 en 20 ml de acetona, se obtiene un producto naranja que se filtra, se lava con acetona y se seca a vacío. Descompone a 156°. Rendimiento: 0,52g (87%). Análisis: Calculado (%C 30,21; %H 1,34; %N 4,69) Encontrado (%C 30,66; %H 1,47; %N 4,81)

Reacción de $(\text{bipy})(\text{py})\text{W}(\text{CO})_3$ con HgCl_2
Formación de $(\text{bipy})(\text{py})(\text{CO})_3\text{W} \cdot 1,5\text{HgCl}_2$

Una disolución de 0,14g de HgCl_2 (0,5 mmol) en acetona (10 ml) se adiciona sobre una suspensión en acetona (10 ml) de 0,25g de $(\text{bipy})(\text{py})\text{W}(\text{CO})_3$ (0,5 mmol). La mezcla de reacción, en atmósfera inerte y ausencia de luz, se agita durante 5 horas. Se produce la solubilización de los productos reaccionantes y la solución obtenida se concentra casi a sequedad y se añade 100 ml de eter etílico. Precipita un compuesto rojo que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca a vacío. El producto descompone en el intervalo 124-134°. Rendimiento: 0,12g (26,6%). Análisis: Calculado (%C 23,74; %H 1,40; %N 4,61) Encontrado (%C 23,78; %H 1,40; %N 4,47)

Reacción de $(\text{phen})(\text{py})\text{W}(\text{CO})_3$ con HgCl_2
Formación de $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{WHgCl}$

La agitación en atmósfera inerte y ausencia de luz, de 0,26g de

(phen)(py)W(CO)₃ (0,5 mmol) y 0,14g de HgCl₂ (0,5 mmol) durante 6 horas conduce a la formación de un precipitado naranja que se aísla por filtración y seca a vacío. El producto descompone sin fundir a 137°.

Rendimiento 0,26g (72%). Análisis: Calculado (%C 26,33; %H 1,16; %N 4,09) En -
contrado (%C 26,94; %H 1,46; %N 3,88)

II.1.3 Reacciones de los carbonilocomplejos (NN)(PPh₃)M(CO)₃

Reacción de (bipy)(PPh₃)Mo(CO)₃ con HgCl₂
Formación de (bipy)(PPh₃)(CO)₃MoHgCl 0,5HgCl₂

A una solución en acetona (10 ml) de 0,30g de (bipy)(PPh₃)Mo(CO)₃ se -
adiciona poco a poco una solución de 0,14g de HgCl₂ (0,5 mmol) en 10 ml de ace-
tona. La mezcla de reacción, en atmósfera de N₂ y ausencia de luz, se agita du-
rante 18 horas. Precipita un compuesto naranja que se filtra, se lava con ace-
tona y se seca a vacío.

Rendimiento 0,33g (68%). Análisis: Calculado (%C 38,38; %H 2,37; %N 2,89) En -
contrado (%C 38,31; %H 2,34; %N 2,67).

Reacción de (phen)(PPh₃)Mo(CO)₃ con HgCl₂
Formación de (phen)(PPh₃)(CO)₃MoHgCl 0,5HgCl₂

En ausencia de luz y atmósfera de N₂, se agitan durante 24 horas 0,62g -
de (phen)(PPh₃)Mo(CO)₃ (1 mmol) y 0,27g de HgCl₂ (1 mmol) en 20 ml de acetona.
En el medio de reacción aparece un producto naranja que se filtra, se lava con
acetona y se seca a vacío. El producto aislado descompone a 145° sin fundir.

Rendimiento 0,74g (75%). Análisis: Calculado (%C 39,89; %H 2,31; %N 2,81) En -
contrado (%C 40,03; %H 2,28; %N 2,82)

Reacción de (bipy)(PPh₃)W(CO)₃ con HgCl₂
Formación de (bipy)(PPh₃)(CO)₃WHgCl₂

A una disolución de 0,20g de (bipy)(PPh₃)W(CO)₃ (0,29 mmol) se añade en -
contracorriente de N₂ y en la oscuridad, una disolución de 0,08g de HgCl₂ -
(0,29 mmol). La mezcla de reacción se agita e inmediatamente aparece un precipi

tado de color rojo que se filtra en N_2 , se lava con acetona y se seca a vacío. El producto así obtenido descompone a 117° .

Rendimiento 0,23g (28%). Análisis: Calculado (%C 38,88; %H 2,40; %N 2,93) En -
contrado (%C 38,70; %H 2,32; %N 2,53)

Reacción de $(phen)(PPh_3)W(CO)_3$ con $HgCl_2$
Formación de $(phen)(PPh_3)(CO)_3W$ 1,5 $HgCl_2$

0,35g de $(phen)(PPh_3)W(CO)_3$, (0,5 mmol) disueltos en acetona (10 ml), se agitan durante 1 hora, en atmósfera de N_2 y ausencia de luz, con 0,14g de $HgCl_2$ (0,5 mmol). Aparece un precipitado amarillo que se filtra en N_2 , se lava con acetona y se seca a vacío. El producto descompone sin fundir en el intervalo 129-140°.

Rendimiento 0,33g (60%). Análisis: Calculado (%C 35,46; %H 2,05; %N 2,50) En -
contrado (%C 35,93; %H 1,98; %N 2,39)

II.1.4 Reacciones de carbonilocomplejos $(N)_3M(CO)_3$

Reacción de $(py)_3Mo(CO)_3$ con $HgCl_2$
Formación de $(py)_2(CO)_3Mo$ 1,5 $HgCl_2$

La agitación en acetona y atmósfera inerte, durante 45 minutos de 0,26g-
de $(py)_3Mo(CO)_3$ (0,62 mmol) y 0,22g de $HgCl_2$ (0,8 mmol) conduce a la formación
de un precipitado amarillo-pardo que se filtra, se lava con acetona y se seca
a vacío. El complejo aislado descompone en el intervalo 153-157°.

Rendimiento: 0,27g (58%). Análisis: Calculado (%C 20,98; %H 1,34; %N 3,76) En -
contrado (%C 20,54; %H 1,34; %N 3,64)

Reacción de $(py)_3W(CO)_3$ con $HgCl_2$
Formación de $(py)_2(CO)_3W$ 1,5 $HgCl_2$

La reacción se lleva a cabo por agitación en acetona durante 2,5 horas, -
en atmósfera de N_2 , de 0,5g de $(py)_3W(CO)_3$ (2 mmol) y 0,27g de $HgCl_2$ (2 mmol).
El precipitado formado se filtra, se lava con acetona y se seca a vacío.

El compuesto obtenido, de color amarillo-verdoso, descompone en el inter

valo 120-122°.

Rendimiento 0,63 (77%). Análisis: Calculado (%C 18,76; %H 1,20; %N3,36) Encon-
trado (%C 18,24, %H 1,20; %N 3,16).

III.2 CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS

III.2.1 Análisis Elementales y Propiedades Físicas

Los datos analíticos de C, H y N que están en buen acuerdo con los valores calculados para las formulaciones propuestas están recogidos en las Tablas XVIII, XIX, junto con el rendimiento de la reacción y otras propiedades físicas.

III.2.2 Medidas de conductividad

Se han realizado en disoluciones recientes de DMFA y DMSO en concentraciones del orden de 10^{-3} - 10^{-4} M. Los datos obtenidos se recogen en las Tablas XX, XXI.

III.2.3 Espectros IR

Los perfiles de las curvas de absorción en el IR se encuentran en las Figs. 42-63. Los registros se han realizado en pastillas de KBr ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) y en emulsiones en Nujol ($400-200\text{ cm}^{-1}$). Los valores numéricos de las frecuencias y su asignación están recogidos en las Tablas XXII-XXIV.

III. 2.4 Espectros electrónicos

Los espectros electrónicos se tomaron en disolución reciente de DMFA y DMSO en el rango de 600-200nm (Figs. 64 - 74). La asignación de las bandas se recoge en las Tablas XXV, XXVI.

III.2.5 Medidas magnéticas

Se han llevado a cabo a temperatura ambiente e intensidades de campo variable por el método de Gouy. Los valores obtenidos para la susceptibilidad magnética corresponden en todos los casos con un comportamiento diamagnético.

Tabla XVIII. PROPIEDADES, CONDICIONES DE REACCION Y DATOS ANALITICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(NN)M(CO)_4$ $\{NN = \text{bipy, phen, dmp}; M = \text{Mo, W}\}$ CON HgX_2 $\{X = \text{Cl, Br, I}\}$

Compuesto ^a	Color	P.F. ^b °C	Rendl. %	Proporción molar	Tiempo de reacción	3C	Análisis 3H 3N	
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{HgCl}_2$	Naranja	160-165	86	1:4	30 min	25.16 (25.69)	1.30 (1.32)	4.56 (4.61)
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{HgBr}_2$	Pimentón	135-140	74	1:4	4 h.	21.87 (22.41)	1.08 (1.15)	3.79 (4.02)
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{W} \cdot 2\text{HgCl}_2$	Amarillo	95-105	70	1:10	5 min	15.72 (16.89)	0.76 (0.80)	2.69 (2.81)
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{HgCl}_2$	Rojo	155-175	81	1:4	4 h.	21.98 (22.45)	1.10 (1.15)	3.87 (4.02)
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{HgBr}_2$	Rojo	117-126	82	1:4	4 h.	19.63 (19.90)	1.00 (1.02)	3.52 (3.57)
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{HgCl}_2$	Naranja	170	89	1:2	4 h.	28.27 (28.52)	1.29 (1.27)	4.27 (4.43)
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{HgCl}_2$	Amarillo/ naranja.	140-149	91	1:4	18 h.	25.20 (25.03)	1.27 (1.11)	3.64 (3.89)
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{HgBr}_2$	Naranja/ perdo.	114-120	89	1:4	24 h.	21.79 (22.28)	0.85 (0.99)	3.38 (3.46)
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{HgI}_2$	Azafran	171-180	56	1:2	24 h.	19.64 (19.96)	0.83 (0.88)	2.99 (3.10)
$(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{HgCl}_2$	Amarillo/ naranja.	163-165	47.5	1:1	36 h.	30.89 (30.92)	1.45 (1.81)	4.15 (4.24)
$(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{W} \cdot 1.5\text{HgCl}_2$	Naranja	167-170	57	1:4	7 días	22.58 (23.11)	1.27 (1.35)	3.01 (3.17)
$(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{W} \cdot 2\text{HgBr}_2$	Naranja claro.	149-153	40	1:4	7 días	17.57 (17.05)	1.00 (1.00)	2.31 (2.34)

^a Todos son diamagnéticos a temperatura ambiente.

^b Descomposición.

TABLA XIX. PROPIEDADES, CONDICIONES DE REACCIÓN Y DATOS ANALÍTICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS (NH)₄(L)(M(CO)₃) Y (PY)₃M(CO)₃ [NH₄ bipy, phen: L= py ó PPh₃; M= Mo, W] CON HgCl₂

Compuesto ^a	Color	P.F. ^b °C	Rend. %	Proporción molar.	Tiempo de reacción.	YC	Analítcs. ZH
(bipy)(CO) ₃ Mo · HgCl	Naranja	160-167	55	1:1	15 min.	27.31 (27.28)	1.34 (1.35) 4.73 (4.89)
(phen)(CO) ₃ Mo · HgCl	Naranja	156	87	1:1	24 h.	30.66 (30.21)	1.47 (1.34) 4.81 (4.89)
(bipy)(py)(CO) ₃ W · 1.5HgCl ₂	Rojo	124	26.6	1:1	5 h.	23.78 (23.74)	1.40 (1.40) 4.47 (4.61)
(phen)(CO) ₃ W · HgCl	Naranja	137	72	1:1	6 h.	28.94 (28.33)	1.46 (1.16) 3.88 (4.09)
(bipy)(PPh ₃)(CO) ₃ Mo · HgCl · 0.5HgCl ₂	Naranja	182-190	68	1:1	18 h.	38.11 (38.38)	2.37 (2.34) 2.89 (2.67)
(phen)(PPh ₃)(CO) ₃ Mo · HgCl · 0.5HgCl ₂	Naranja	145	75	1:1	24 h.	40.03 (39.89)	2.28 (2.31) 2.82 (2.81)
(bipy)(PPh ₃)(CO) ₃ W · HgCl ₂	Rojo	117	28	1:1	5 min.	38.70 (38.88)	2.32 (2.40) 2.53 (2.53)
(phen)(PPh ₃)(CO) ₃ W · 1.5HgCl ₂	Amarillo	129	60	1:1	1 h.	35.93 (35.46)	1.98 (2.05) 2.39 (2.50)
(py) ₂ (CO) ₃ Mo · 1.5HgCl ₂	Amarillo pardo.	153-157	58	1:1.5	45 min.	20.54 (20.98)	1.34 (1.34) 3.64 (3.76)
(py) ₂ (CO) ₃ W · 1.5HgCl ₂	Amarillo verdoso.	120-122	77	1:1	2.5 h.	18.24 (18.76)	1.20 (1.20) 3.16 (3.36)

^a Todos son diamagnéticos a temperatura ambiente.

^b Descomposición.

TABLA XX. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS
 (NN)M(CO)₄ / MN= bipy, phen, dmp ; M= Mo, W | CON HgX₂ | X= Cl, Br, I |

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	C. específica ohm ⁻¹ cm ⁻¹	$\frac{\rho_M}{2}$ ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
bipy (CO) ₃ Mo · HgCl ₂	DMFA	1.03 10 ⁻³	1.65 10 ⁻⁵	15.93
bipy (CO) ₃ Mo · HgBr ₂	DMFA	1.03 10 ⁻³	2.07 10 ⁻⁵	20.07
bipy (CO) ₄ W · 2HgCl ₂	DMFA	6.44 10 ⁻⁴	1.20 10 ⁻⁵	18.67
bipy (CO) ₃ W · HgCl ₂	DMFA	1.19 10 ⁻⁴	6.31 10 ⁻⁶	52.77
bipy (CO) ₃ W · HgBr ₂	DMFA	1.35 10 ⁻³	2.10 10 ⁻⁵	15.61
phen (CO) ₃ Mo · HgCl ₂	DMFA	1.48 10 ⁻³	1.55 10 ⁻⁵	10.44
phen (CO) ₃ W · HgCl ₂	DMFA	1.20 10 ⁻³	1.18 10 ⁻⁵	9.8
phen (CO) ₃ W · HgBr ₂	DMFA	7.60 10 ⁻⁴	1.72 10 ⁻⁵	22.62
phen (CO) ₃ W · HgI ₂	DMFA	1.04 10 ⁻³	2.10 10 ⁻⁵	20.20
dmp (CO) ₃ Mo · HgCl ₂	DMFA	1.05 10 ⁻³	1.40 10 ⁻⁵	13.33
dmp (CO) ₃ W · 1.5HgCl ₂	DMFA	9.78 10 ⁻⁴	1.20 10 ⁻⁵	12.28
dmp (CO) ₃ W · 2HgBr ₂	DMFA	6.66 10 ⁻⁴	1.68 10 ⁻⁵	25.26

TABLA XXI. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS (NN)(L)M(CO)₃ Y (PY)₃M(CO)₃ [NN= bipy, phen; L= py ó PPh₃; M= Mo, W] CON HgCl₂

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	κ , específica ohm ⁻¹ cm ⁻¹	η , ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
(bipy)(CO) ₃ Mo · HgCl	DHFA	1.30 · 10 ⁻³	1.61 · 10 ⁻⁵	12.39
(phen)(CO) ₃ Mo · HgCl	DHFA	1.04 · 10 ⁻³	1.45 · 10 ⁻⁵	13.96
(bipy)(CO) ₃ W · 1.5HgCl ₂	DHFA	9.82 · 10 ⁻⁴	2.61 · 10 ⁻⁵	26.60
(phen)(CO) ₃ W · HgCl	DHFA	1.09 · 10 ⁻³	1.24 · 10 ⁻⁵	11.31
(bipy)(PPh ₃)(CO) ₃ Mo · HgClO.5HgCl ₂	DHFA	9.96 · 10 ⁻⁴	1.94 · 10 ⁻⁵	19.50
(phen)(PPh ₃)(CO) ₃ Mo · HgClO.5HgCl ₂	DHFA	8.69 · 10 ⁻⁴	1.94 · 10 ⁻⁵	22.33
(bipy)(PPh ₃)(CO) ₃ W · HgCl ₂ en exceso HgCl ₂	DHFA	9.98 · 10 ⁻⁴	1.80 · 10 ⁻⁵ 5.82 · 10 ⁻⁵	18.06 58.37
(phen)(PPh ₃)(CO) ₃ W · 1.5HgCl ₂ en exceso HgCl ₂	DHFA	7.94 · 10 ⁻³	1.02 · 10 ⁻⁵ 3.03 · 10 ⁻⁵	12.90 38.18
(py) ₂ (CO) ₃ Mo · 1.5HgCl ₂	DMSO	1.50 · 10 ⁻⁴	2.16 · 10 ⁻⁶	14.4
(py) ₂ (CO) ₃ W · 1.5HgCl ₂	DMSO	1.20 · 10 ⁻⁴	1.8 · 10 ⁻⁶	15

TABLA XXII. ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(M)(CO)_4$ [M=bipy, phen, dmp; M=Mo, W]
CON H_2O , $Y=Cl, Br, I$

$(bipy)(CO)_3MoH_2Cl_2$	$(bipy)(CO)_3MoH_2Br_2$	$(bipy)(CO)_3MoH_2I_2$	$(bipy)(CO)_3W_2H_2Cl_2$	$(bipy)(CO)_4W_2H_2Cl_2$	$(phen)(CO)_3MoH_2Cl_2$	Asignación
1989 mf	1990 mf	1977 mf	1902 mf	1983 mf	1985 mf	ν_{CO}
1925 h	1928 h	1905 h	1910 h	1906 mf	1920 h	
1880 mf	1887 mf	1860 mf	1870 mf	1860 mf	1895 mf	
				1805 mf	1860 m	
					1620	ν_{CC}
1600 f	1600 f	1597 m	1598 m	1600 m		
1568 d	1570 d				1575 d	
					1513 m	
1490 d	1490 d					
1470 f	1470 f	1467 m	1465 m	1467 m		
1142f-1423h	1440f-1421h	1440f-1420h	1439f-1418h	1440 f	1423f-1412h	
				1327 m	1338 d	
1313 f	1312 f	1310 m	1308 m		1300 d	δ_{CH}
1278 m	1278 m	1273 d	1268 d			
1260 d	1262 m	1258 d	1253 d	1253 d		
1242 m	1245 m	1238 d	1235 d	1232 d		
1218 m	1220 d	1218 d	1212 d		1222 m	
1173 m	1172 m	1168 d	1165 m	1170 d		
1157 m	1158 m	1155 d	1150 m	1158 d	1140 m	
1118 d	1120 d	1115 d	1110 d	1115 d		
1105 d	1105 m	1102 d	1100 d	1103 d	1100 d	
1070 d	1072 d	1067 d	1063 d	1067 d	1087 d	
1040 d	1045 d	1040 d	1037 d			
1020 d	1025 d	1020 d	1015 d	1015 d		
1008 d						α_{CCC}
					995 d	
895 d		888 d	888 d			γ_{CH}
887 d			880 d			
			790 d	795 d	850 mf	
768 mf	768 mf	765 mf	763 mf	755 mf	780 m	
732 f	732 f	738 f	728 f	723 m	720 mf	$\delta_{CC} + \alpha_{CCC}$
665 m	650 d	662 d		663 d	665 d	
647 m		643 d			640 d	
633 d				622 d		
608 d	608 d				610 d	$\delta_{MCO} + \delta_{CC}$
595 m	597 m	585 m	582 m	578 mf	592 m	
575 mf	576 f	565 f	563 f		573 f	
508 f	512 f	510 m	510 m	520 mf	512 f	
487 f	488 m	495 m	490 d		490 d	$\nu_{MCO} \text{ y/o } \delta_{MCO} + L(A)$
450 f	460 m	465 m	467 d	455 m	478 d	
	440 d	445 f	450 f	440 d	455 m	
438 m		435 m	435 m		438 m	
422 f	422 d	418 m	420	428 m	420 d	$\nu_{HgCl} + L(B)$
400 m	402 d			400 d	406 d	
				370 f		
				357 f		
293 d		285 f		322 f		
277 f		165 f			285 f	
					263 f	

continuación

(phen)(CO) ₂ MnCl ₂	(phen)(CO) ₂ MnBr ₂	(phen)(CO) ₂ MnI ₂	(dmp)(CO) ₂ MnCl ₂	(dmp)(CO) ₂ MnI ₂	(dmp)(CO) ₂ MnBr ₂	A: Fonat, L ₆ n
1998 mf	1965 mf	1952 mf	1902 mf	1900 mf	1900 mf	ν _{CO}
1915 mf			1903 f	1920 h	1920 h	
	1870 h	1865 h	1873 mf	1895 mf	1895 mf	
1860 mf	1850 mf	1840 mf		1860 mf	1860 mf	ν _{CC}
1628 d	1629 m	1625 d	1620 m	1628 m	1628 m	
1600 d	1603 m	1597 d	1583 m	1590 f	1588 f	
	1570 m					ν _{CH}
1520 m	1520 f	1512 f	1500 f	1505 f	1506 f	
1429f-1412m	1425f-1415h	1420f-1410h	1432mf-1410h	1440mf-1420h	1440mf-1420h	ν _{CC}
1352m-1345h	1340 m	1338 d	1368m-1342d	1370m-1350d	1370m-1350d	
	1310 m	1300 d		1295 d	1295 d	
						ν _{CH}
1225 f	1220f-1210h	1213 m	1208 d	1218 m	1215 m	
			1187 d	1200 d	1199 d	
1148 m	1142f-1138m	1135h-1132m	1152m-1145h	1162f-1150m	1162f-1150m	ν _{CH}
1100 d	1105m	1099 d	1098 d	1105 f	1108 d	
	1095 m	1088 m				
	1060 d	1055 d	1020 m	1028 m	1030 m	ν _{CC}
998 d	995 d		990d-975d	985d-972d	985m-972d	
912 d						ν _{CH}
872 m	872 d	870 d				
852 mf	850 mf	840 mf	860 mf	860 mf	860mf-840d	
785m-738m	778f-739m	770 m	805m-792m-768d	810m-798m780d	812m-795m-768d	ν _{CH}
727 mf	720 mf	710 mf	725 f	730 f	730 f	
650 d	650 m	743 d	680d-650m	690d-662f	690d-662f	ν _{CC}
				638 h	635 d	
	610 d	603 d	617 d			
595 m	597 m	590 m	597 m	590 m	597 m	ν _{CC}
570 f	585 f	580 f	580f-575m	573 f	575 f	
			550	555 f	555 f	
528h-518f	52f-510f	515f-500f	529 m	520 d	518 d	ν _{CC}
500d-480d	498d-487d	486 m	495 mf	505m-482f	502f-480f	ν _{CC}
468 m	478 m	465 m	472 f	470 m	470 m	
460 d	462 m	455 f	450 m	455 m	455 d	
442 d	445 d	438 m				ν _{CC}
427 d	430 d	423 m		428 d	427 d	ν _{CC}
410 m			412 m	413 d	413 d	
				376 f		
						ν _{CC}
290 d			310f-300m	285 f	280 d	ν _{CC}
275 f			278 f	265 mf	265 d	

TABLA XXIII. ESPECTRO IR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS
 $(NN)(PY)M(CO)_4$ Y $(PY)_3M(CO)_3$ (NN = bipy, phen; M = Mo, W) CON $HgCl_2$

$(bipy)(CO)_3Mo.HgCl$	$(bipy)(py)(CO)_3W.1.5HgCl_2$	$(phen)(CO)_3Mo.HgCl$	Asignación
1947 f	1975 h	1985 f	ν_{CO}
1935 f	1953 mf	1938f-1925h	
1885 h	1870 mf	1897 f	
1832 mf	1843 h	1870f-1822f	
1595 f	1597 f	1622 d	ν_{CC}
1568 d		1597 d	
1486 d		1573 d	
1465 f	1465 m	1512f-1490h	
1436mf-1410 h	1435f-1420 h		
		1337 d	
1310 f	1308 m	1302 d	
		1253 d	
1238 m		1222 m	
1212 d		1208 h	
1165 d	1153 d	1140 f	δ_{CH}
1150 m	1100 h	1100 d	
1115 d			
1098 m		1087 d	
1063 m	1060 d	1051 h	α_{CCC}
1042 m	1040 d	1037 h	
1023f-1012 d			
	998 d	995 d	
963 d	970 h	945 dh	γ_{CH}
		887d-867d	
757 mf	768 mf	850mf-847h	
729 mf.	750m-728m	780f-770h	
	695f-665m	732d-720mf	δ_{MCO}
648 m	645 d	643 m	
633d-617h	615 m	610 d	
592 f	590m-568m	593-575 mf	$L(A)$
510f-505h	515d-503m-495h	550d-510mf	
486 m	475 m	493mh-480m	$L(B)$
465 d			
455 m	455 m	458 f	
439 d	435m-420m	440m-420m	
417m	408 d	405 d	$L(C)$
	355 m		
265 f	287 f	285 mf	ν_{HgCl}^+
	272 mf	270 mf	
251 f	243 f	250 f	
		240 h	$L(C)$
		220 h	
		210 d	

continuación

$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{MgCl}$	$(\text{py})_2(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot 1,5\text{HgCl}_2$	$(\text{py})_2(\text{CO})_3\text{W} \cdot 1,5\text{HgCl}_2$	Activación
1995 mf	1966 h	1958 h	v_{CO}
1905 mf	1933 mf	1923 mf	
1860 mf	1889 h	1868 h	
	1843 mf	1830 mf	
1620 d			v_{CC}
1593 d	1598 m	1598 m	
	1480 m	1480 m	
1513m-1490h			
1426mf-1410h	1440 f	1438 f	
1347 m	1353 d	1353 d	
1220 f			β_{CH}
1213 h	1214 f	1212 f	
1140 m	1146 d	1145 d	
1087 d			
	1063 m	1060 m	
	1038 d	1036 d	
	1005 m	1003 d	
992 d			α_{CCC}
950d-908d	946 d	945 d	γ_{CH}
885d-867d			
850mf-843h	769 m	766 m	
780 m	752 m	750 m	
735m-723mf	699 m	695 m	
643 d	690 f	687 f	
610 d	632d-612d	628 d	
585m-565m	593 m	592 f	δ_{MCO}
520h-515mf	503m-495h	509 m	
475 d	473 m	480f-473h	$\epsilon(A)$
462 f			
490mf-422m	420 d	435d-426 d	
400 mf			
287 mf			$L(B)$ v_{HgCl}^+
275 mf	275f-253mf	282h-258mf	
240 dc.			$L(C)$
230 d			
	210 f	212 f	

TABLA XXIV. ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(\text{NN})(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_3$ [NN= bipy, phen; $\text{N} = \text{Mo, W}$] CON HgCl_2

$(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3\text{Mo, HgCl}_2, \text{SHgCl}_2$	$(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3\text{W, HgCl}_2$	$(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3\text{MoHgCl}_2, \text{SHgCl}_2$	$(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3\text{W, 1, SHgCl}_2$	Asignación
1970 h	1970 mf	1905h-1947mf	1946 mf	ν_{CO}
1946h-1933 mf	1883 mf	1848 f	1875 mf	
1830 mf	1832 mf	1825 mf	1845 mf	
1595 f	1593 m	1627 d		ν_{CC}
1567 d		1600 d		
		1582 d		
1486 d		1517f-1508h	1500 d	ν_{CC}
1477m-1465f	1470h-1463f	1493 dd		
1432 mf		1478 f	1470 d	
	1430f-1417h	1435 mf		ν_{CH}
	1350 m	1421mf-1415h	1427-1408 h	
		1328d-1327d		
13081 f	1305 m	1308 m		ν_{CH}
1238 m		1255 dd		
1212 d	1218 f	1222 m	1210 d	
1166 d	1170 d	1180 d	1170 d	ν_{CH}
1152 m	1150 d	1157 m		
1115 d	1010 d	1143h-1140m	1134 d	
1095 f	1082 f	1098 mf	1078 f	$\nu_{\text{CCC}} + \delta_{\text{CP}}(\text{PPh}_3)$
1063 d	1062 d	1068 dd		
1040 d		1055 dd		
1021m-1012h		1023 m		ν_{CH}
993 m	993 m	995 f	990 m	
966 d	962 d			
850 d	887 d	870 d		ν_{CH}
		847mf-828h	848mf-840h	
	787 mf	770 df	770 d	
756mf-743f	745h-740f	748mf-743h-740h	737-735f	ν_{CH}
728 f	725 d	720 mf	718 f	
708 f		710 f		
589mf-672h	690 mf	688mf-666h	690 mf	$\nu_{\text{CCC}} + \delta_{\text{CC}}$
647m-635d		647 m	640 d	
613 d		615 d	603 d	
593 f	593 f	595 f	587 dm	ν_{HCO} en γ -sens $^{\text{a}}$ (PPh_3)
520m-510f-503mf	567m-546d	555 dd	565f-550h	
492h-482f	518mf-508h-500h	520 mfa	515mf-500h	
	475 m	502mf-498mf-487h		ν_{HCO} y/o δ_{HCO} t $^{\text{a}}$ X-sens $^{\text{a}}$ (PPh_3)
462 d		462 d	450 dh	
455 m	435 d	440 d	440 dd	
430 m	420 d	430 d	420 d	L(A)
412 f	398 f	422 d	412 d	
285 d	280 m	287 f	300	$\nu_{\text{HgCl}} + \text{L(B)}$
260 f		253 f	280 m	
248 f	240 f	240 m	253 f	
232d-220m	220 m	227 h	226 f	L(C)

TABLA XIV. ESPECTROS ELECTRONICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS (NNM(CO)₄) [NN= bipy, phen, dmp :
M= Mo, W] CON HgCl₂ X=Cl, Br, I

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	A	ϵ	log. ϵ	Asignación
(bipy)(CO) ₃ Mo-HgCl ₂	DMFA	2.07 10 ⁻⁴	445	22472	0.1515	732	2.86	M \rightarrow L _{NN}
			315	31746	0.7974	3857	3.58	d \rightarrow d + M \rightarrow π^* CO
			285	35088	2.5837	12498	4.09	M \rightarrow π^* CO
(bipy)(CO) ₃ Mo-HgBr ₂	DMFA	5.17 10 ⁻⁵	460	21739	0.0777	1504	3.18	M \rightarrow L _{NN}
			320	31250	0.2592	5013	3.70	d \rightarrow d + M \rightarrow π^* CO
			285	35088	1.0167	19668	4.29	M \rightarrow π^* CO
(bipy)(CO) ₃ W-2HgCl ₂	DMFA	1.29 10 ⁻⁴	455	21978	0.4436	3443	3.54	M \rightarrow L _{NN}
			405	24691	0.3197	2482	3.59	d \rightarrow d + M \rightarrow π^* CO
			298	33557	2.4580	19083	4.28	M \rightarrow π^* CO
(bipy)(CO) ₃ W-HgCl ₂	DMFA	1.19 10 ⁻⁴	460	21739	0.2950	2466	3.39	M \rightarrow L _{NN}
			342	29240	0.3677	3073	3.49	d \rightarrow d + M \rightarrow π^* CO
			302	33112	1.7266	14433	4.16	M \rightarrow π^* CO
			287	34843	1.9184	16036	4.20	M \rightarrow π^* CO
(bipy)(CO) ₃ W-HgBr ₂	DMFA	5.39 10 ⁻⁵	470	21276	0.0679	1260	3.10	M \rightarrow L _{NN}
			340	29412	0.1039	1927	3.28	d \rightarrow d + M \rightarrow π^* CO
			282	35461	1.0070	18637	4.27	M \rightarrow π^* CO
(phen)(CO) ₃ Mo-HgCl ₂	DMFA	1.48 10 ⁻⁴	470	21276	0.2472	1669	3.22	M \rightarrow L _{NN}
			325	30769	0.5024	3394	3.53	d \rightarrow d + M \rightarrow π^* CO
			295 h	33898	1.4880	10054	4.00	M \rightarrow π^* CO
			275	36364	2.9027	19609	4.29	π -L _{NN} \rightarrow π^* -L _{NN}

continuación

(phen)(CO) ₃ W-MgCl ₂ DMFA	455	21978	0.1294	2692	3.43	M → L _{NH}
	350	28571	0.1319	2742	3.44	d → d + M → r ² CO
	295	33898	0.6355	13213	4.12	M → r ² CO
	271	36900	1.3549	28171	4.45	L _{NH} → r ² L _{NH}
	465	21505	0.0719	2363	3.37	M → L _{NH}
(phen)(CO) ₃ W-MgBr ₂ DMFA	353	28328	0.0879	2888	3.46	d → d + M → r ² CO
	293	34129	0.3996	13130	4.12	M → r ² CO
	270	37037	1.0391	34140	4.53	L _{NH} → r ² L _{NH}
	465	21505	0.0757	1530	3.18	M → L _{NH}
	337 h	28673	0.2940	5844	3.75	d → d + M → r ² CO
(phen)(CO) ₃ W-MgI ₂ DMFA	290 h	34483	0.8923	16363	4.21	M → r ² CO
	265	37736	1.5281	29338	4.67	L _{NH} → r ² L _{NH}
	430	23255	0.2791	4900	3.69	M → L _{NH}
	390	25641	0.3189	5600	3.75	d → d + M → r ² CO
	292	34246	1.7823	30943	4.49	M → r ² CO
(dmp)(CO) ₃ W-MgCl ₂ DMFA	272	36766	3.4449	60486	4.78	L _{NH} → r ² L _{NH}
	452	22124	0.4205	2148	3.33	M → L _{NH}
	360	27777	0.4316	2205	3.34	d → d + M → r ² CO
	300	33333	3.0056	15356	4.19	M → r ² CO
	285	35088	3.3413	17071	4.23	L _{NH} → r ² L _{NH}
(dmp)(CO) ₃ W-MgBr ₂ DMFA	442	22262	0.1358	2037	3.31	M → L _{NH}
	328	30487	0.4396	6596	3.82	d → d + M → r ² CO
	285	35087	2.3261	34903	4.54	M → r ² CO
	272	36765	2.5451	38189	4.58	L _{NH} → r ² L _{NH}

TABLA XVI. ESPECTROS ELECTRICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS (NH)(L)(M(CO)₃) Y (PY)₂(M(CO)₃) [M = Ni, Pd, Pt, Au]
 L = PY O PPh₃ ; M = Ni, Pd, Pt ; CON HgCl₂

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	A	ϵ	Int. ϵ	Asignación
(bipy)(CO) ₃ Ni.HgCl	DMFA	1.30 10 ⁻⁴	430	23256	0.1595	1226	3.09	M → L _{HH}
			293	35336	2.0765	15969	4.20	M → π*CO
(phen)(CO) ₃ Ni.HgCl	DMFA	1.04 10 ⁻⁴	435	22988	0.2871	2752	3.44	M → L _{HH}
			355h	30767	0.5502	5275	3.27	M → π*CO + d-d
			295h	33858	1.2041	11543	4.06	M → π*CO
			272	36764	2.3046	22053	4.34	π* _{HH} → π* _{HH}
			462	21645	0.2236	2277	3.36	M → L _{HH}
(bipy)(py)(CO) ₃ Ir.1.5HgCl ₂	DMFA	9.82 10 ⁻⁵	345h	28985	0.2691	2740	3.44	M → L _{py} + d-d
			318h	31446	0.8672	8831	3.95	M → π*CO + d-d
			287	34843	1.7105	17418	4.24	M → π*CO
			446	21505	0.3827	3478	3.54	M → L _{HH}
(phen)(CO) ₃ Ir.HgCl	DMFA	1.09 10 ⁻⁴	355	28169	0.3748	3414	3.53	M → π*CO + d-d
			297h	33670	1.6029	14601	4.16	M → π*CO
			274	36496	2.5550	23274	4.37	π* _{HH} → π* _{HH}

111



BIBLIOTECA

continuación

(bipy)(PPh ₃)(CO) ₃ MoHgCl ₂ 0.5HgCl ₂ DMFA	9.96 10 ⁻⁵	440	22727	0.2552	2562	3.41	M → L _{HH}
		390	25641	0.2504	2514	3.40	M → π*CO + d-d
		315h	31746	0.9549	9609	3.98	M → π*CO
		285	35088	2.3206	23301	4.37	M → π*CO
(phen)(PPh ₃)(CO) ₃ MoHgCl ₂ 0.5HgCl ₂ DMFA		438	22831	0.2093	2407	3.38	M → L _{HH}
		395	25316	0.1993	2292	3.36	M → π*CO + d-d
		330h	30303	0.2492	2865	3.46	M → π*CO + d-d
		253h	34129	1.2958	14900	4.17	M → π*CO
		277	36101	2.5219	28999	4.46	πL _{HH} → π*L _{py}
(py) ₂ (CO) ₃ Mo.1.5HgCl ₂ DMSO	4.02 10 ⁻⁴	385h	25974	0.3452	857	2.39	d-d → M → L _{py}
		310	32258	1.4750	3364	3.56	M → π*CO + d-d
		261	38314	3.4401	8546	3.91	πL _{HH} → π*L _{py}

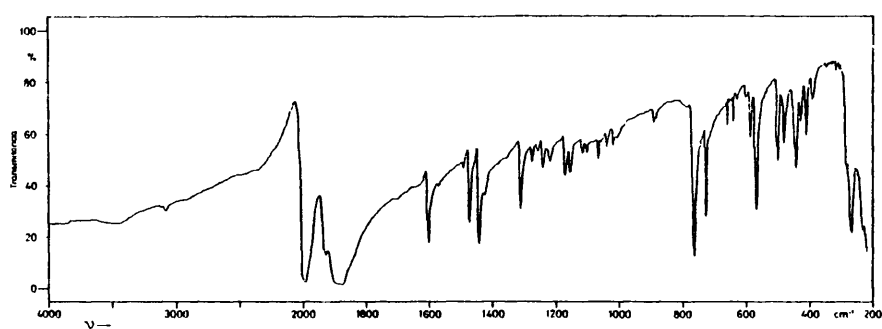


Fig. 42. Espectro IR del complejo $(bipy)(CO)_3MoHqCl_2$.

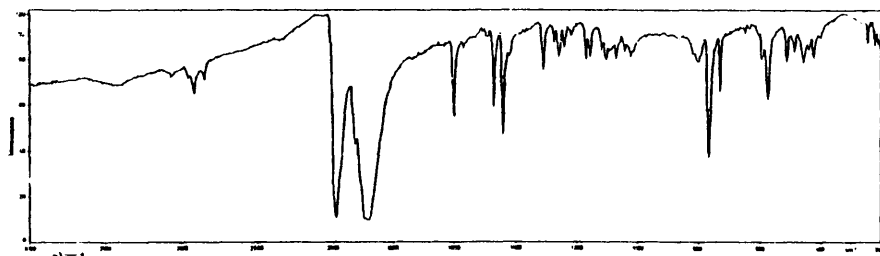


Fig. 43. Espectro IR del complejo $(bipy)(CO)_3MoHgBr_2$.

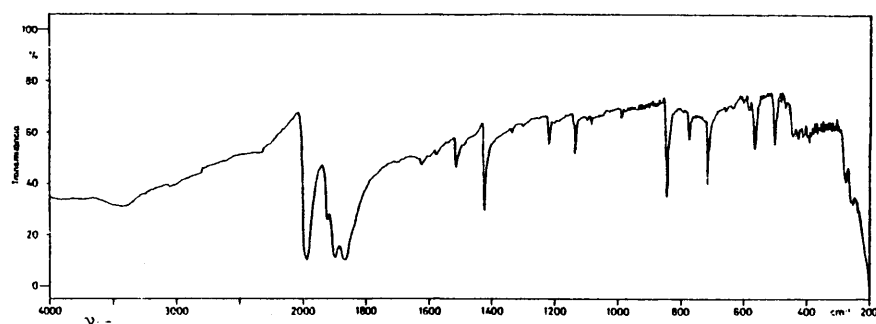


Fig. 44. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{MoHgCl}_2$.

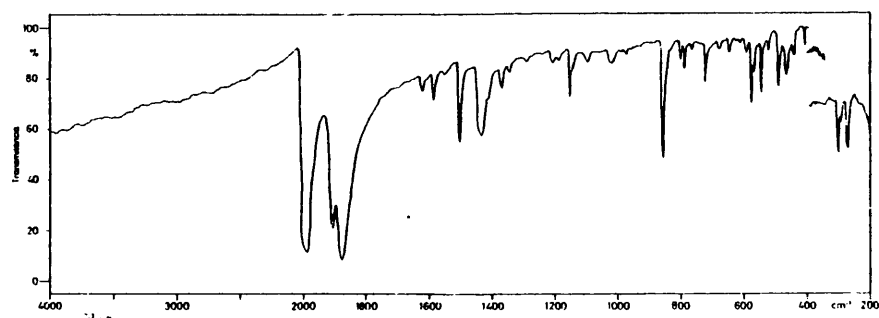


Fig. 45. Espectro IR del complejo $(\text{dpm})(\text{CO})_3\text{MoHgCl}_2$.

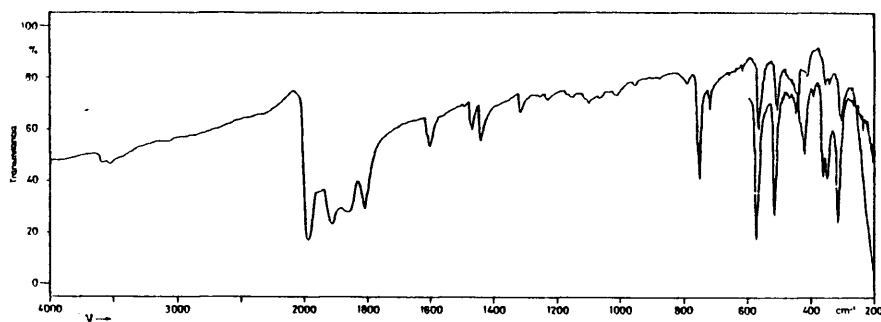


Fig. 46. Espectro IR del complejo $(bipy)(CO)_4W \cdot 2HgCl_2$.

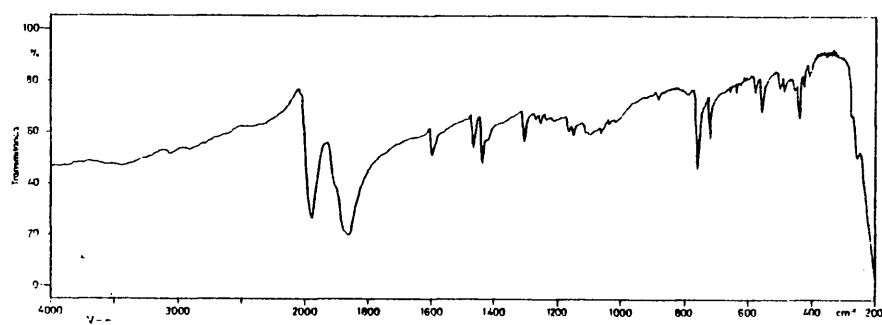


Fig. 47. Espectro IR del complejo $(bipy)(CO)_3WHgCl_2$.

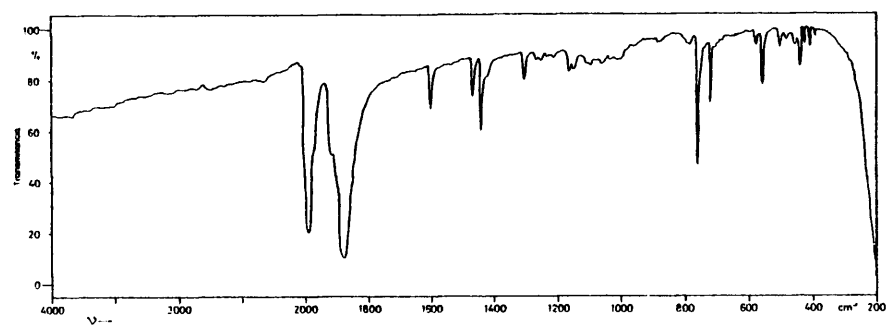


Fig. 48. Espectro IR del complejo $(bipy)(CO)_3WHgBr_2$.

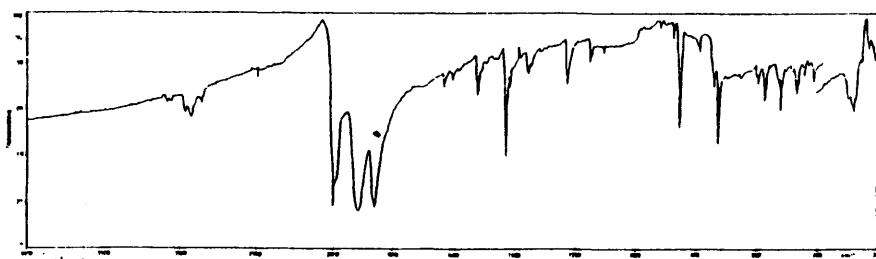


Fig. 49. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{WHgCl}_2$.

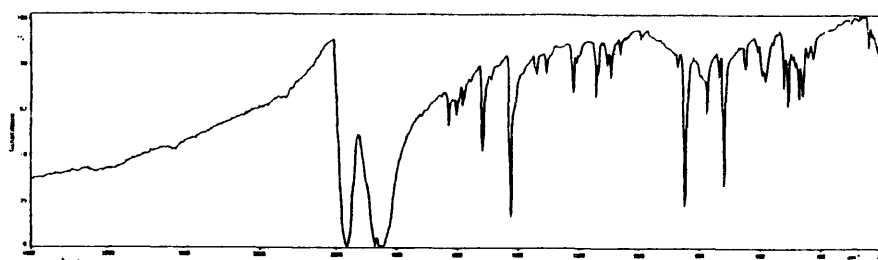


Fig. 50. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{WHgBr}_2$.

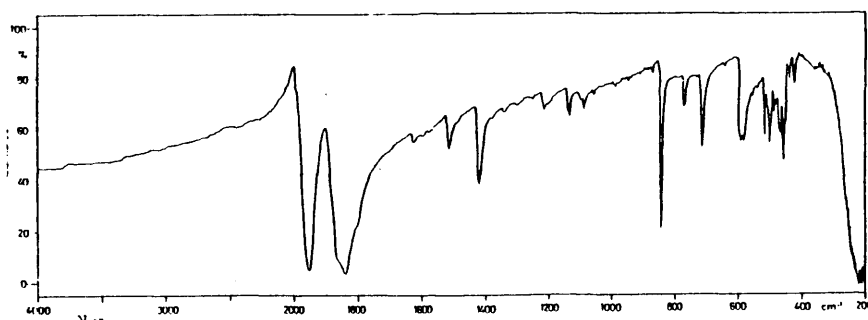


Fig. 51. Espectro IR del complejo $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{WHgI}_2$.

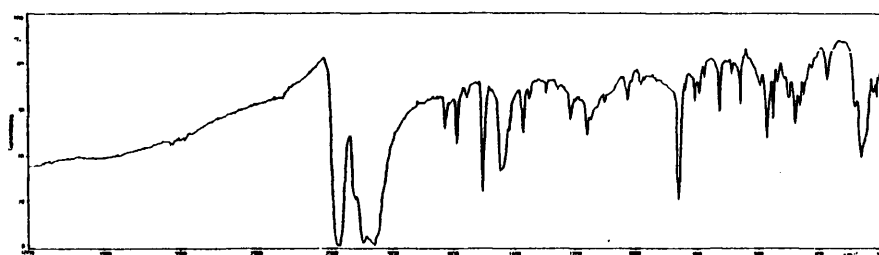


Fig. 52. Espectro IR del complejo $(dmp)(CO)_3WHgCl_2 \cdot 0,5HgCl_2$.

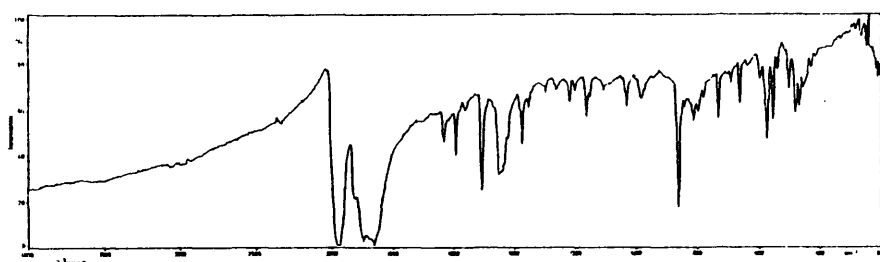


Fig. 53. Espectro IR del complejo $(dmp)(CO)_3WHgBr_2 \cdot 1HgBr_2$.

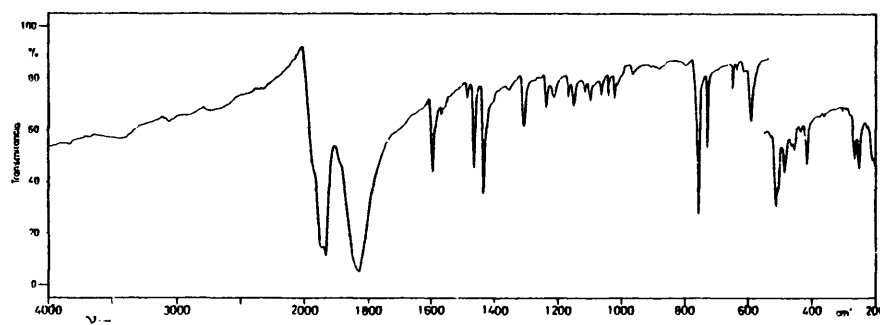


Fig. 54. Espectro IR del complejo $(bipy)(CO)_3MoHgCl$.

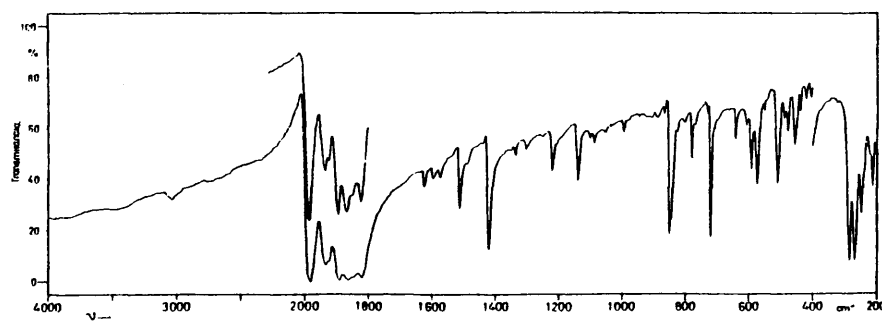


Fig. 55. Espectro IR del complejo $(phen)((CO)_3MoHgCl$.

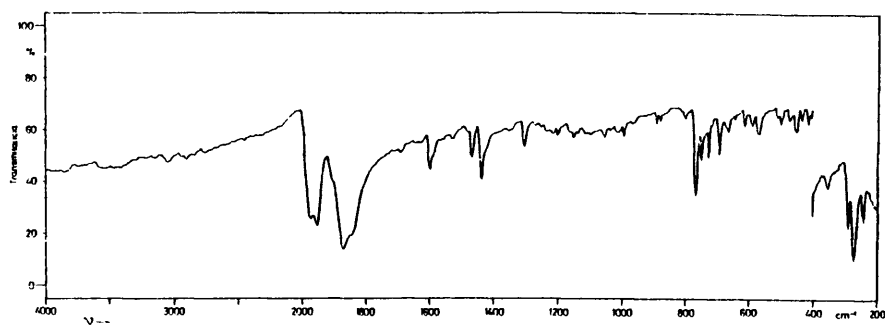


Fig. 56. Espectro IR del complejo $(bipy)(py)(CO)_3W \cdot 1,5HgCl_2$.

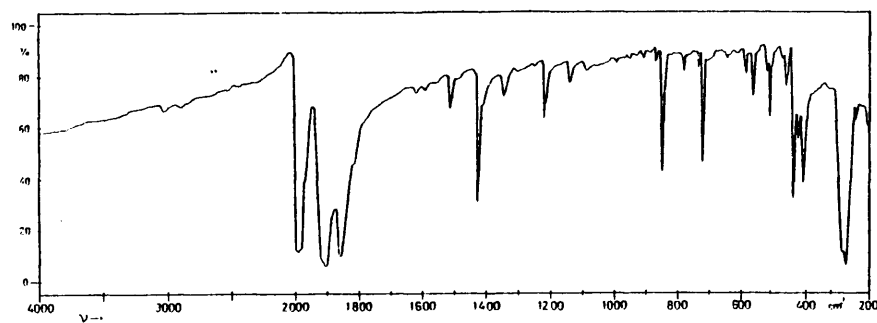


Fig. 57. Espectro IR del complejo $(phen)(CO)_3WHgCl$.

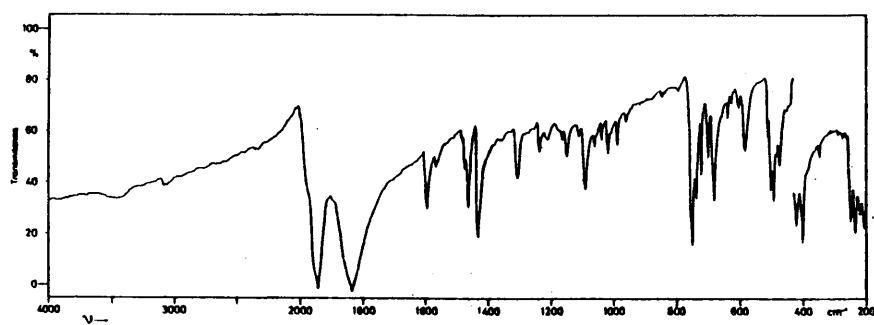


Fig. 58. Espectro IR del complejo $(bipy)(PPh_3)(CO)_3MoHgCl_{1.0}, 5HgCl_2$.

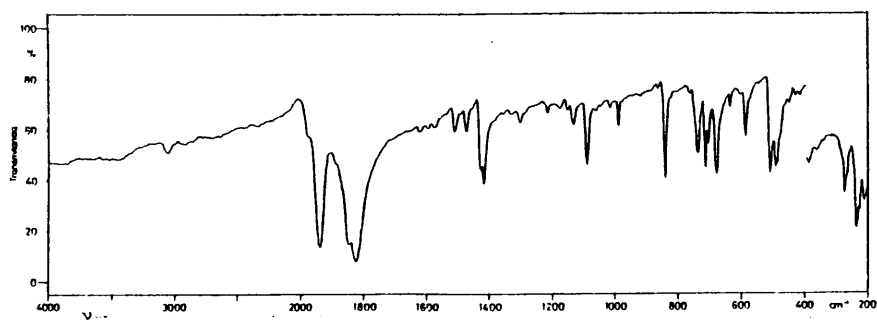


Fig. 59. Espectro IR del complejo $(phen)(PPh_3)(CO)_3MoHgCl_{1.0}, 5HgCl_2$.

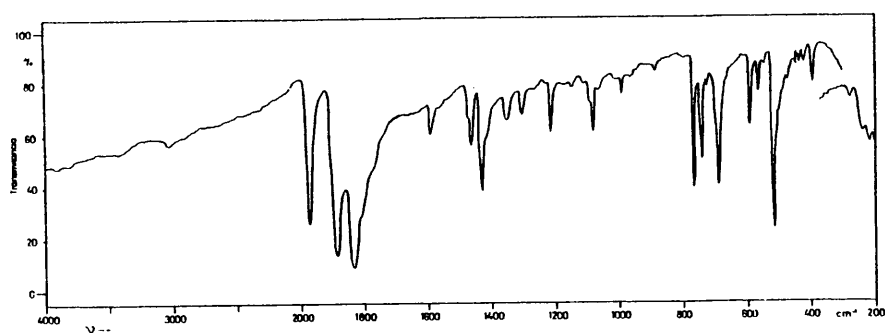


Fig. 60. Espectro IR del complejo $(bipy)(PPh_3)(CO)_3W.HgCl_2$.

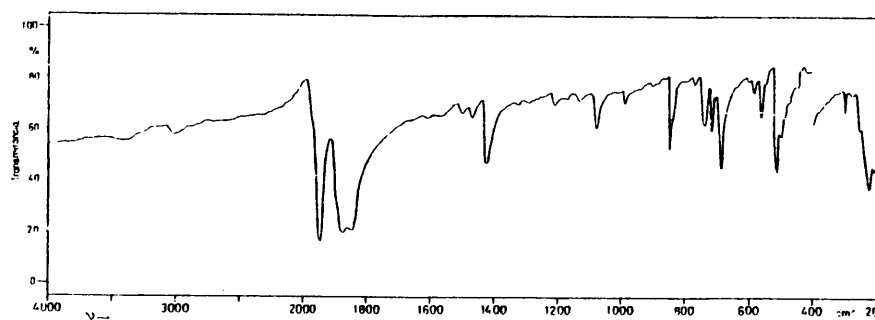


Fig. 61. Espectro IR del complejo $(phen)(PPh_3)(CO)_3W.1.5HgCl_2$.

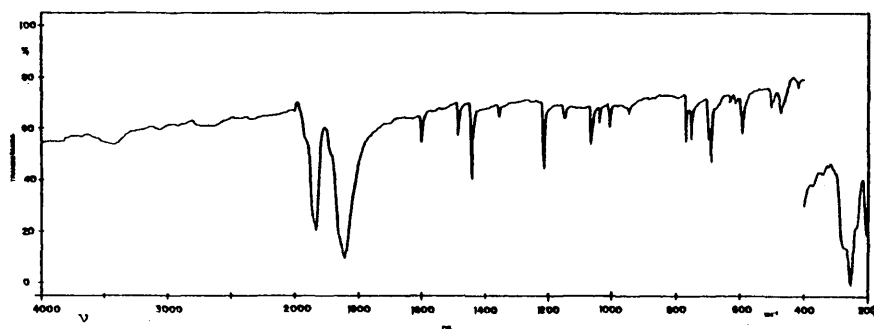


Fig. 62. Espectro IR del complejo $(py)_2(CO)_3MoHgCl_2 \cdot 0.5HgCl_2$.

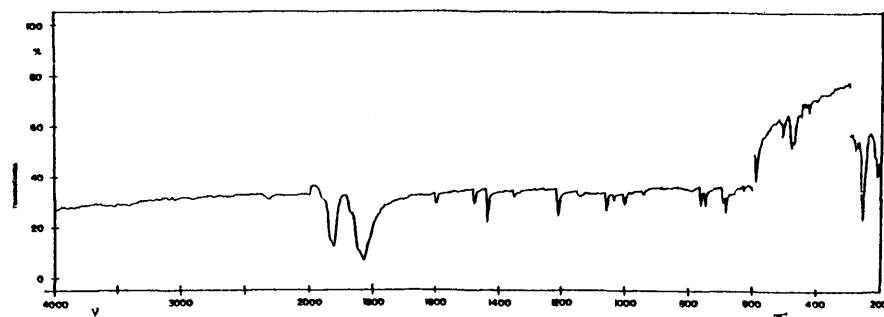


Fig. 63. Espectro IR del complejo $(py)_2(CO)_3WHgCl_2 \cdot 0.5HgCl_2$.

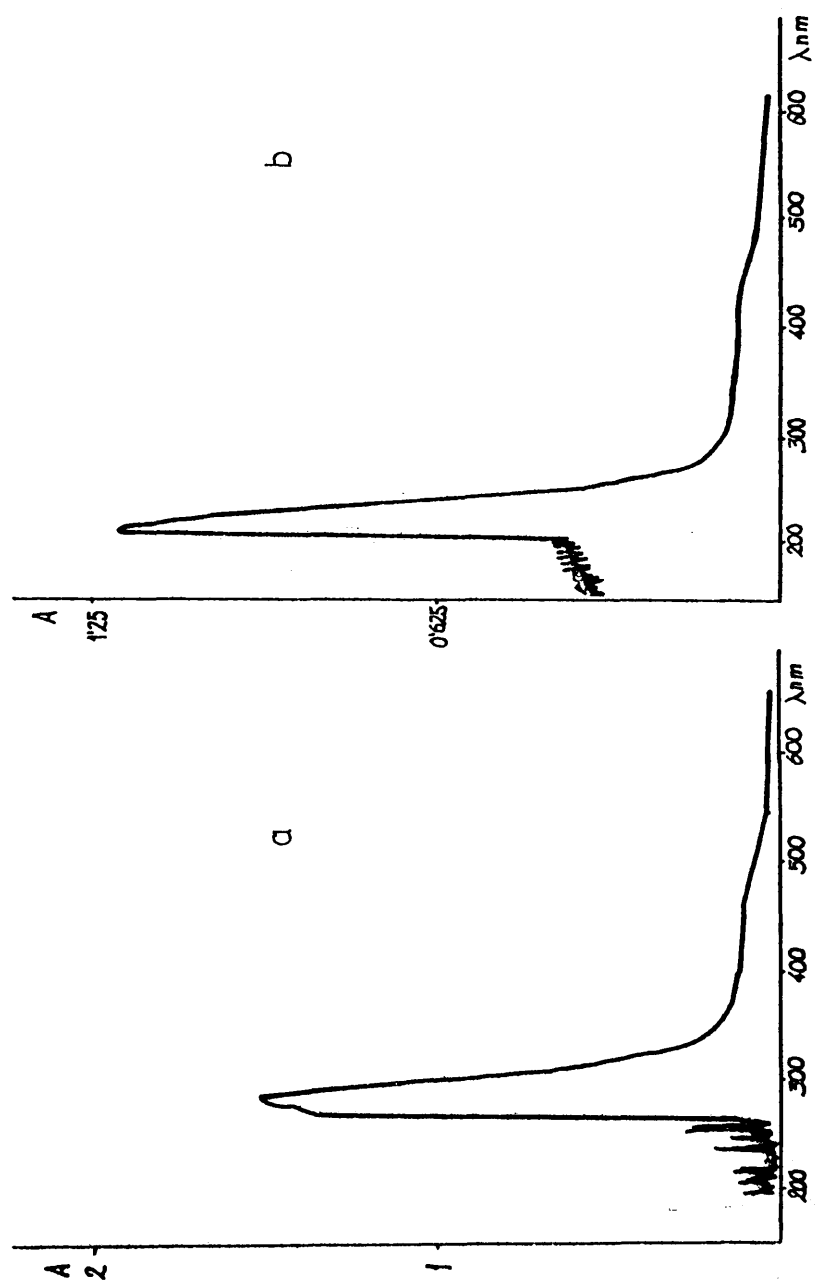


Fig. 64. Espectro electrónico de los complejos a) $(bipy)(Co)_3MoHgCl_2$, b) $(bipy)(Co)_3MoHgBr_2$.

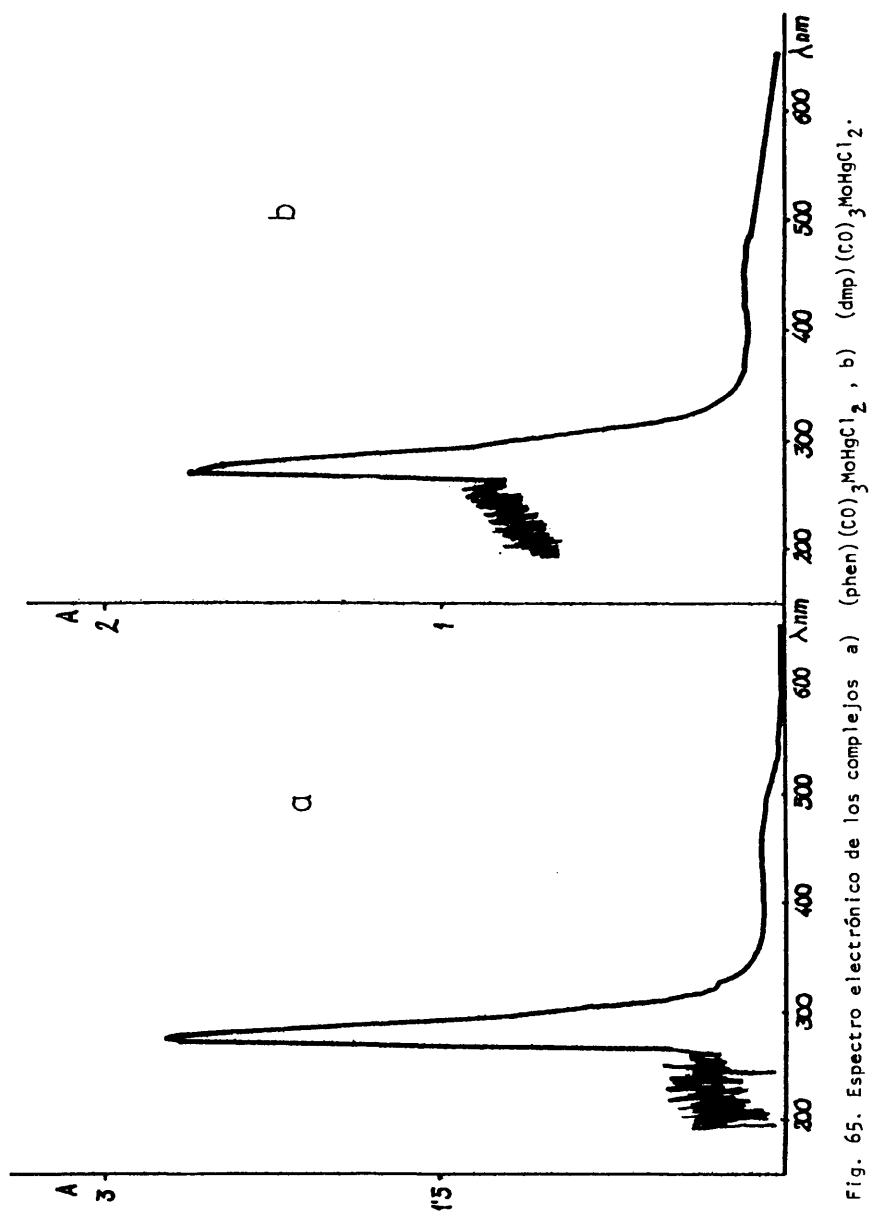


Fig. 65. Espectro electrónico de los complejos a) $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{MoHgCl}_2$, b) $(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{MoHgCl}_2$.

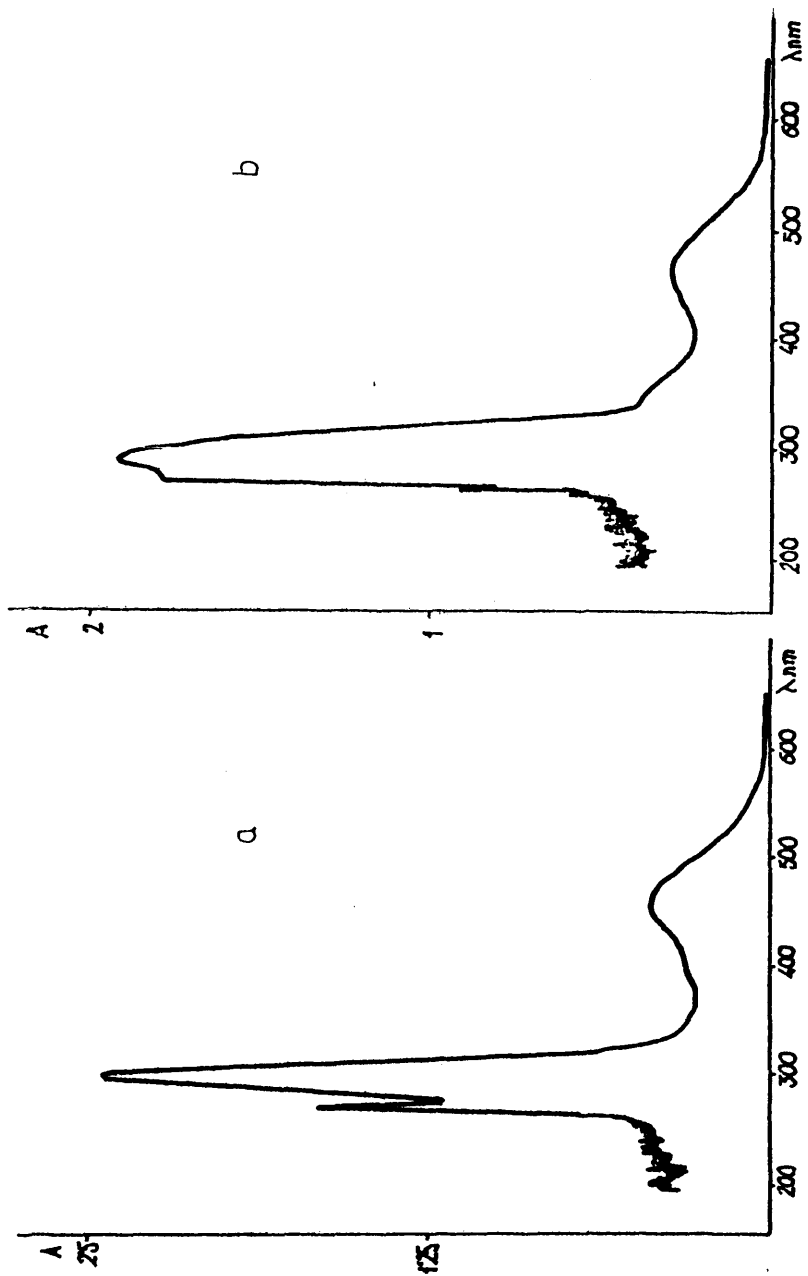


Fig. 66. Espectro electrónico de los complejos a) $(\text{bipy})(\text{CO})_4\text{W} \cdot 2\text{HgCl}_2$, b) $(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{WHgCl}_2$.

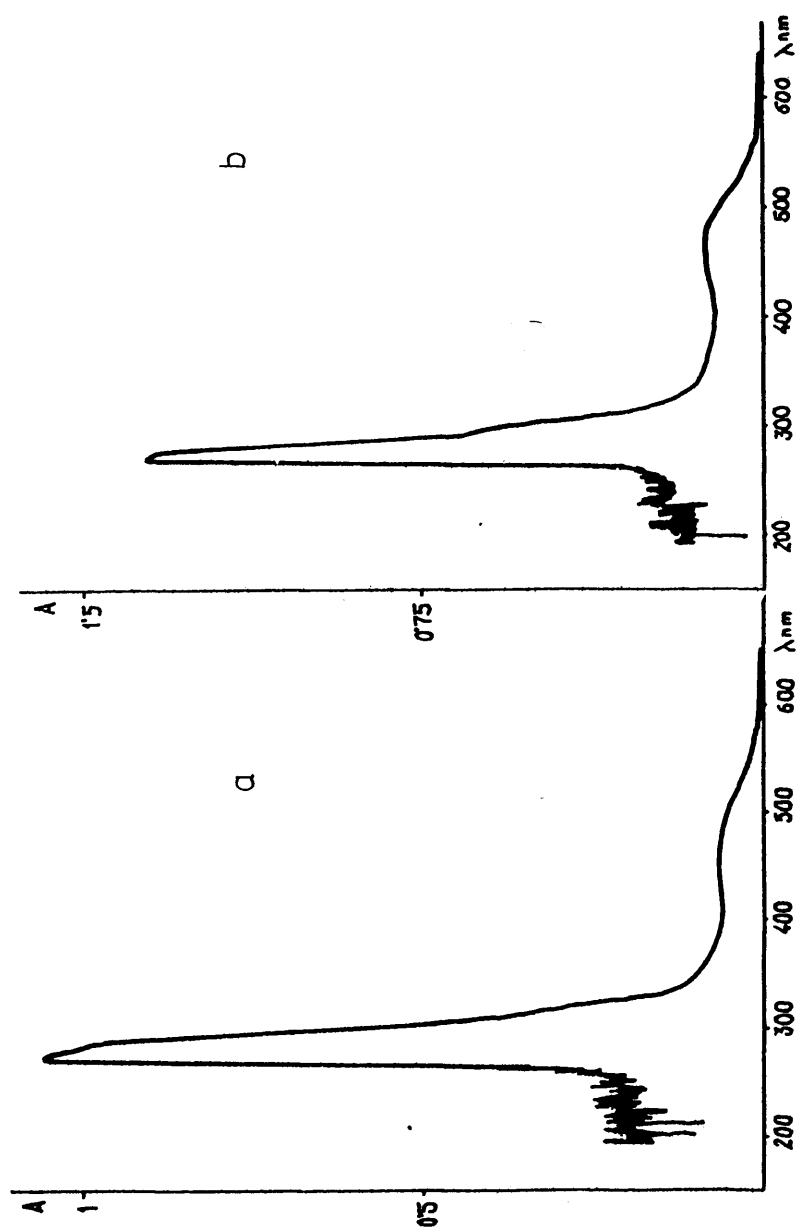


Fig. 67. Espectro electrónico de los complejos a) $(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{HgBr}_2$, b) $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{HgCl}_2$.

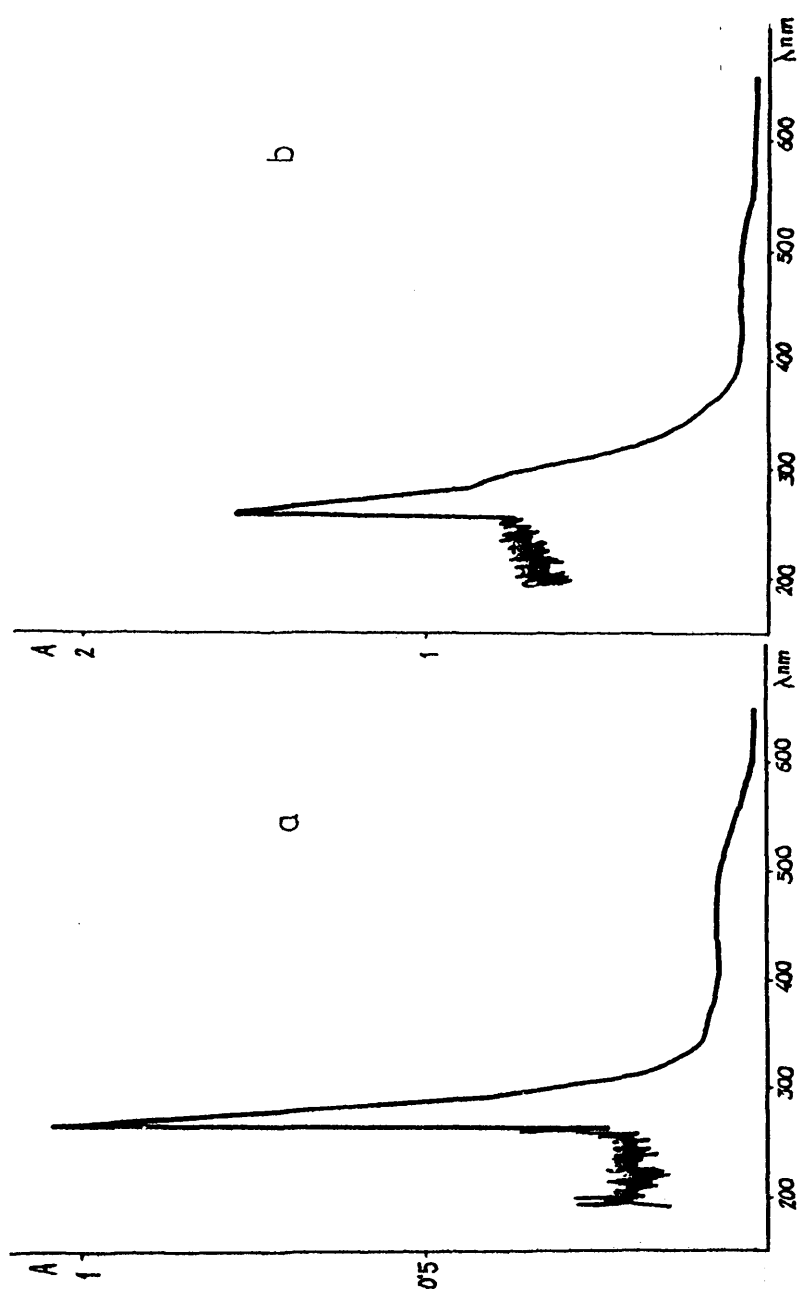


Fig. 68. Espectro electrónico de los complejos a) $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{WgBr}_2$, b) $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{WHgI}_2$.

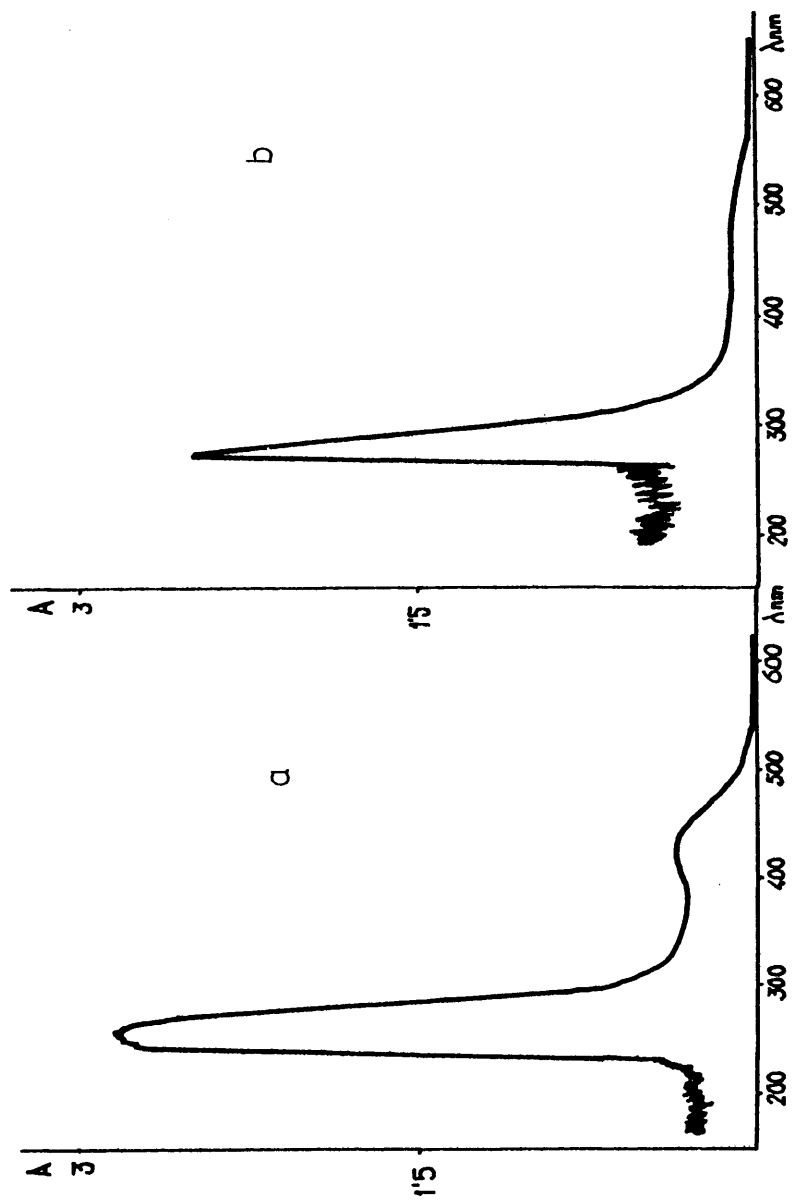


Fig. 69. Espectros electrónicos de a) (dmp)(Co)₃WgCl₂·0.5HgCl₂, b) (dmp)(Co)₃WgBr₂·1HgBr₂

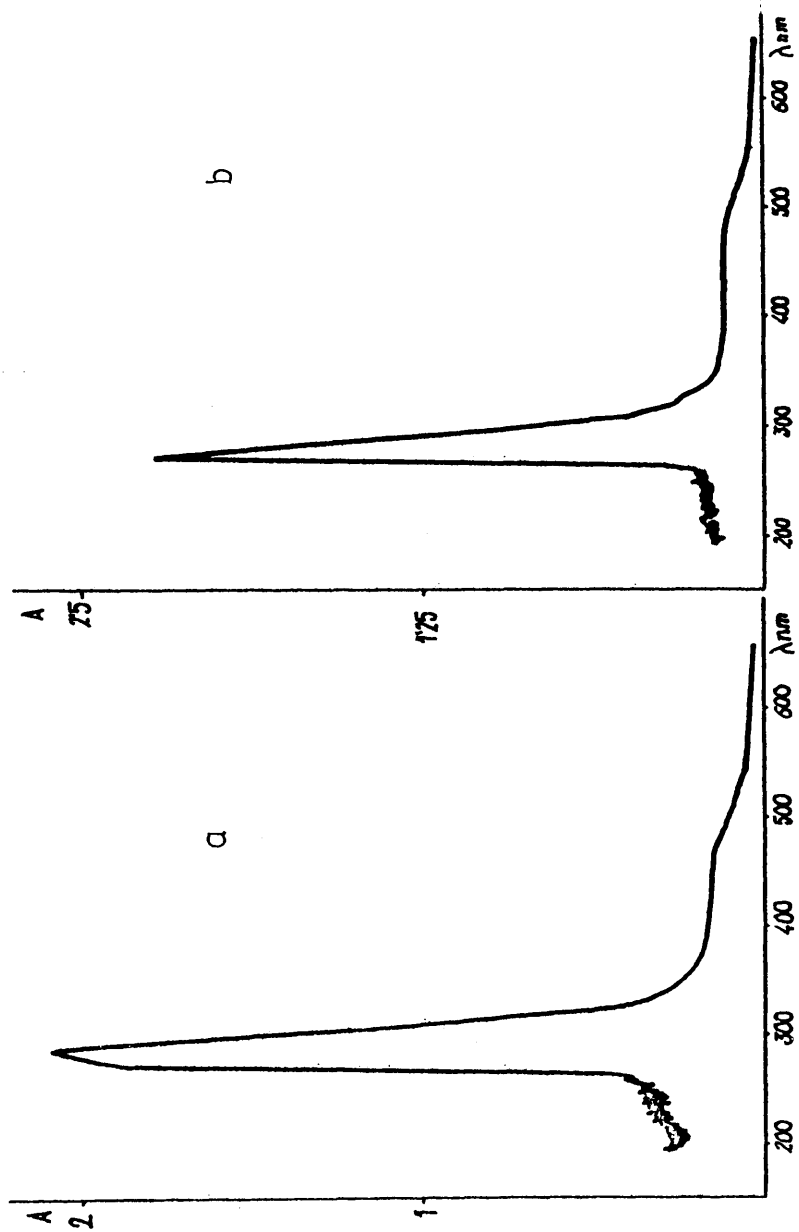


Fig. 70. Espectro electrónico de los complejos a) $(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{MoHgCl}$, b) $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{MoHgCl}$.

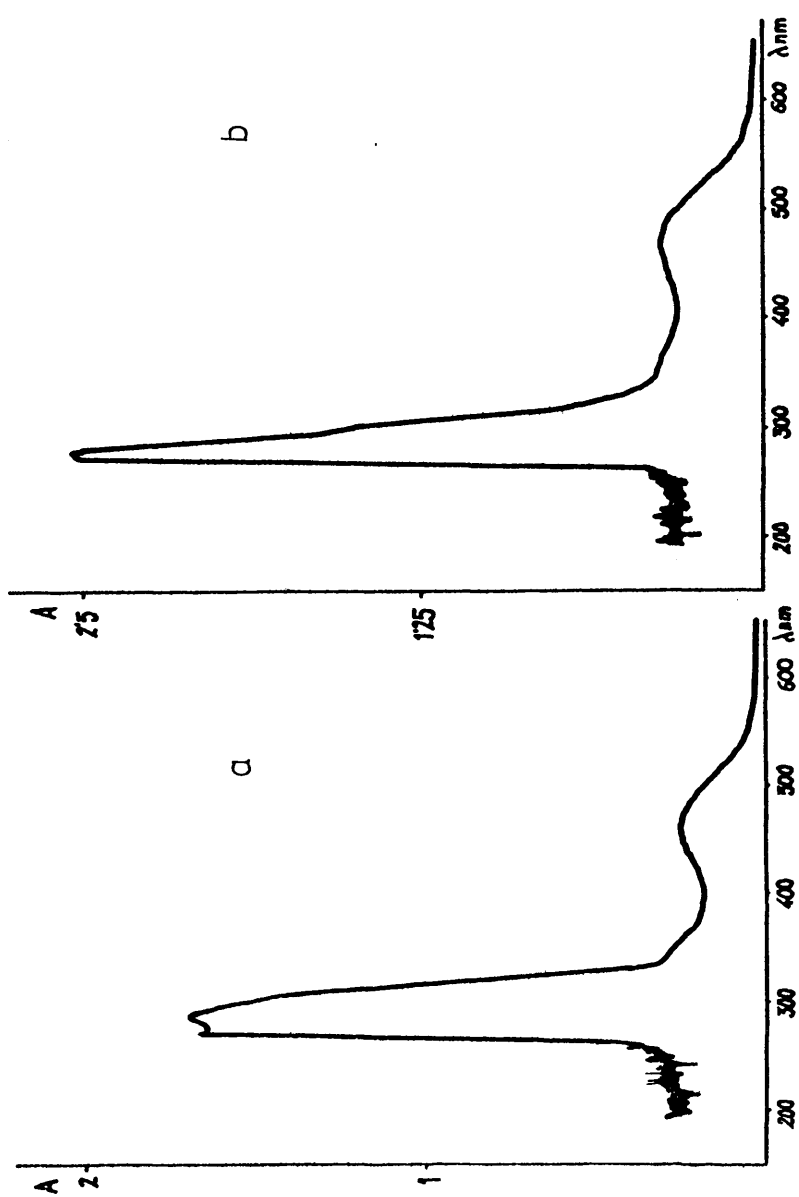


Fig. 71. Espectro electrónico de los complejos a) $(bipy)(py)(CO)_3WgCl_{2.0.5HgCl_2}$, b) $(phen)(CO)_3WgCl$.

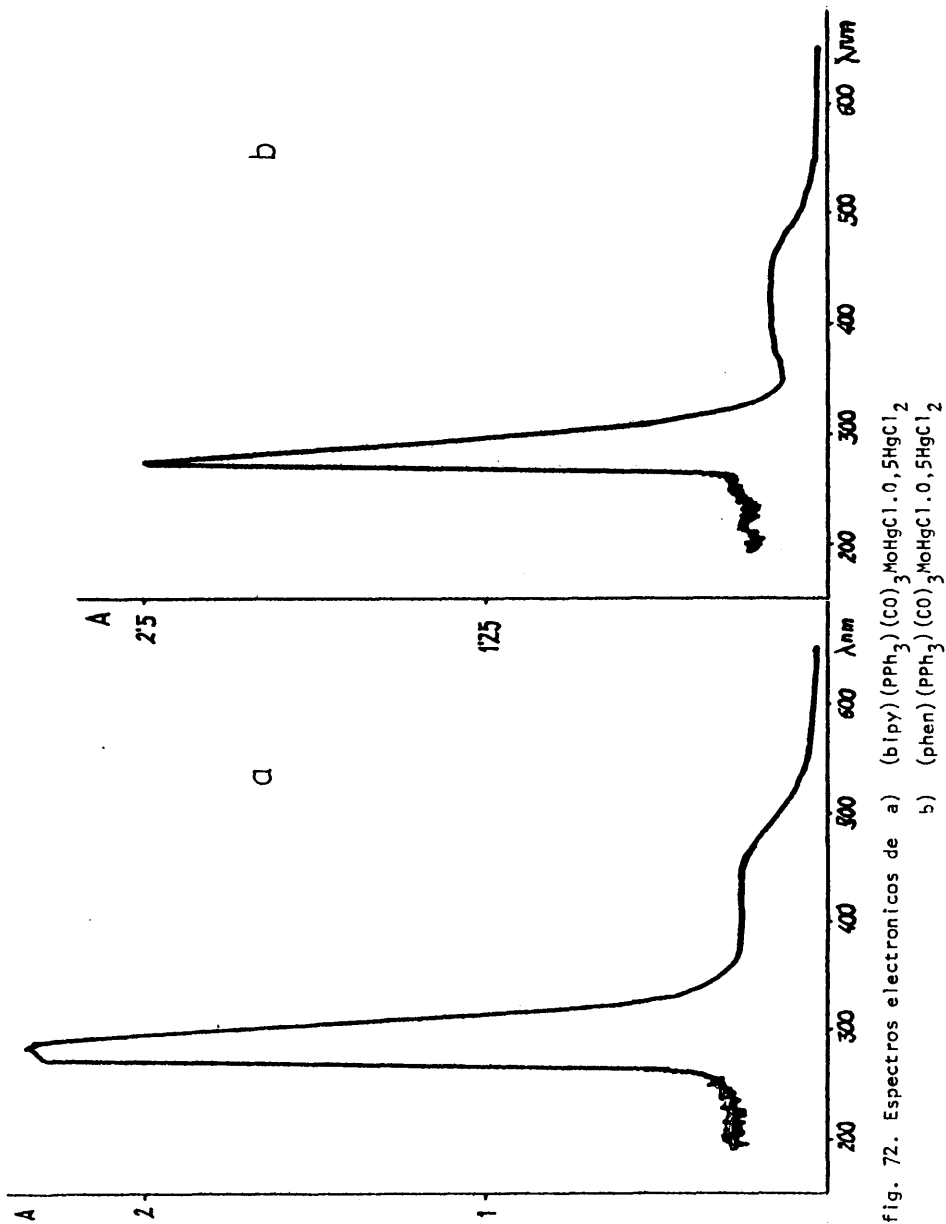


fig. 72. Espectros electronicos de a) $(bipy)(PPh_3)(CO)_3MoHgCl_2 \cdot 0.5HgCl_2$
 b) $(phen)(PPh_3)(CO)_3MoHgCl_2 \cdot 0.5HgCl_2$

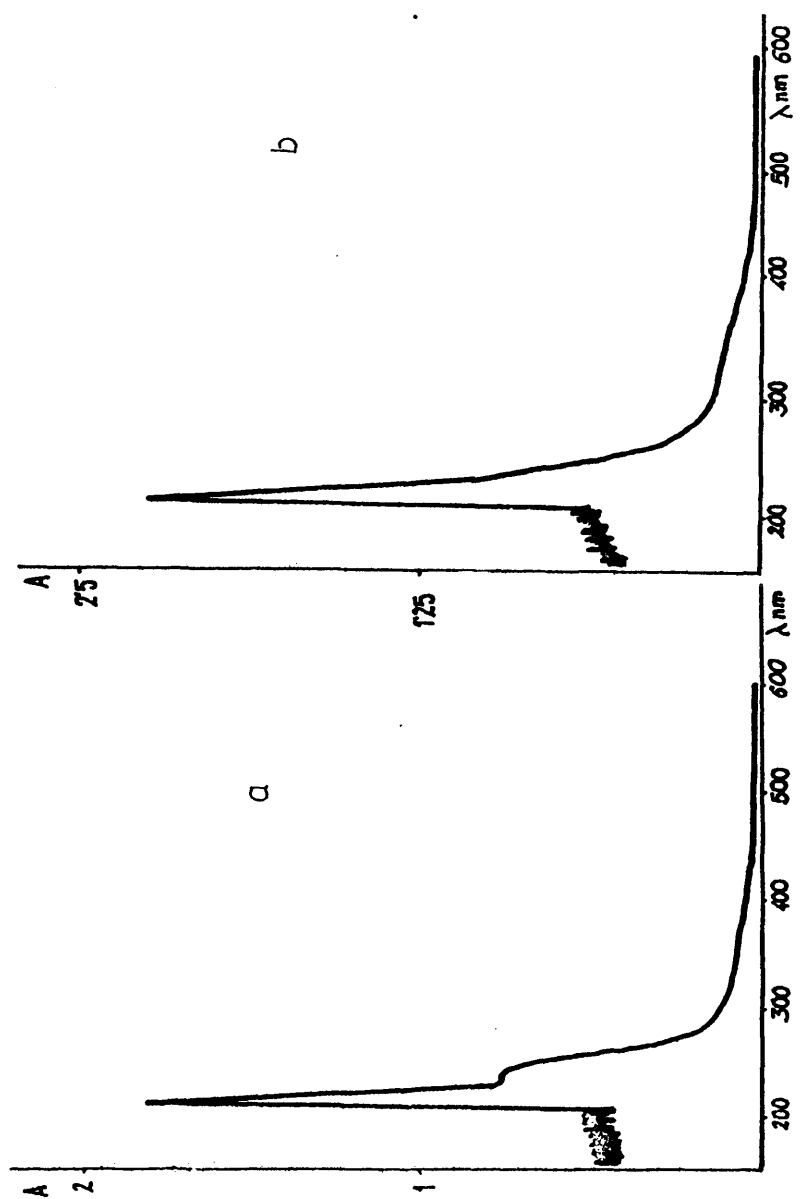


Fig. 73. Espectros electrónicos de a) $(\text{bipy})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{HgCl}_2$, b) $(\text{phen})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{HgCl}_2 \cdot 0,5\text{HgCl}_2$.

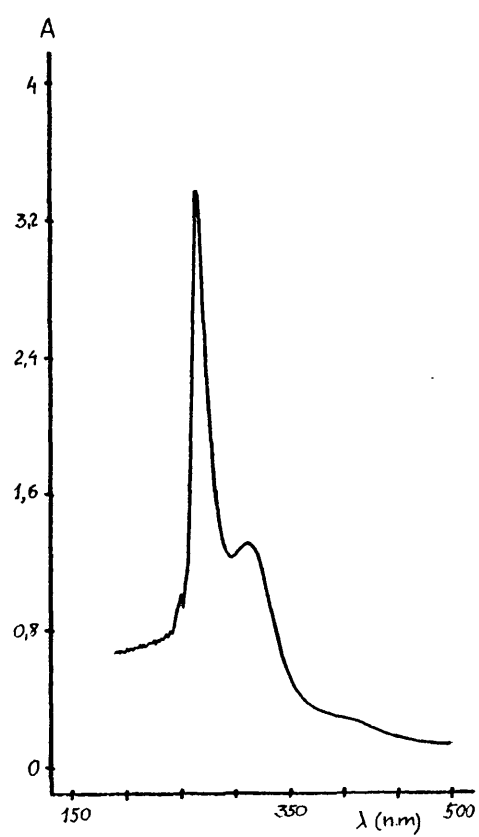
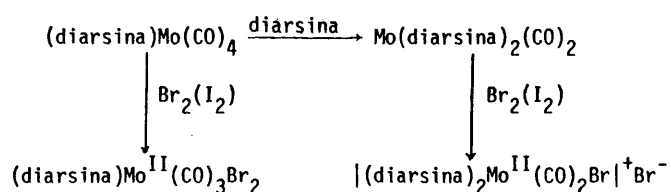


Fig. 74. Espectros electrónicos de $(py)_2(CO)_3MoHgCl_2 \cdot 0,5HgCl_2$.

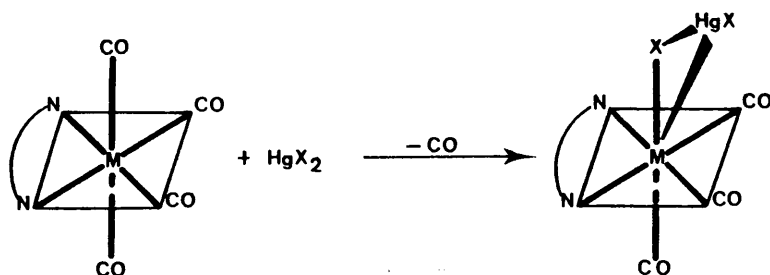
III.3 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

CONSIDERACIONES GENERALES

La oxidación por halógenos de carbonilos sustituidos del grupo VI B con ligandos: mono ó di-fosfinas; arsinas terciarias y 2,2'-bipiridina, se ha utilizado como método para la formación de compuestos con enlaces metal de transición-halógeno que suelen presentar estereoquímicas poco frecuentes (41, 83, 84).- A modo de ejemplo se recogen en el esquema siguiente algunas reacciones de carbonilos de molibdeno con diarsinas:



Por extensión de este tipo de reacciones a los haluros de mercurio, se ha descrito la formación de compuestos $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_3(\text{HgX})(\text{X})$ (3, 85) (NN = bipy, phen, X = Cl, Br) mediante las reacciones denominadas de eliminación oxidativa que implican el desplazamiento de un grupo CO por dos ligandos univalentes con el consiguiente incremento del número de coordinación y el estado de oxidación formal del átomo metálico como puede verse en el esquema siguiente :



Estas reacciones transcurren a través de un mecanismo que implica la formación de aductos de estequiometría $(NN)M(CO)_4 \cdot nHgX_2$, que en muy pocos casos - han podido ser aislados. Así los derivados de Mo con $NN = bipy$, conducen a compuestos intermedios inestables que rápidamente pierden CO para dar las especies tricarbonílicas, mientras que se conoce para el wolframio un compuesto intermedio estable, $(bipy)W(CO)_4 \cdot 2HgCl_2$, que evoluciona posteriormente en acetona a la especie $(bipy)W(CO)_3HgCl_2$. La reacción con $HgBr_2$ sólo permite aislar la especie tricarbonílica, lo que también sucede en los complejos tetracarbonílicos con $NN = phen$. Sin embargo, desde un punto de vista cinético, se han podido determinar en acetona las constantes de equilibrio (86) de formación del aducto intermedio para los sistemas $bipy-W$ y $phen-W$ con $HgCl_2$ y $HgBr_2$. En ambos compuestos estudiados se encuentran valores mayores de K_e con $HgBr_2$ que con $HgCl_2$.

Para las reacciones de compuestos de molibdeno no se aíslan ni detectan compuestos intermedios. Este hecho puede explicarse al establecer una consideración relativa a la fortaleza de las interacciones ácido-base de Lewis, las bases blandas de Lewis (87) $L_2W(CO)_4$ pueden formar productos más estables con los ácidos blandos, $HgBr_2$ preferentemente a los $HgCl_2$. Este resultado no es de esperar en base a los efectos inductivos y consideraciones estéricas en función de las cuales se predice al $HgCl_2$ como reactivo más electrófilo.

Puesto que los datos estructurales del compuesto $(bipy)(CO)_3Mo(HgCl)(Cl)$ (1) han determinado la existencia real de enlaces Mo-Hg y Mo-Cl (Fig. 2) se considera de notable interés el estudio de estas reacciones como promotoras de formación de compuestos con enlace metal-metal.

Sin embargo, dada la controversia existente entre la formación o no de aductos intermedios en las reacciones de eliminación oxidativa de los tetracarbonilocomplejos, y puesto que la identificación de los productos aislados por espectroscopía IR se limita al uso de las vibraciones de tensión ν_{CO} , consideramos de interés la obtención y estudio de los productos obtenidos en las reacciones de los $(NN)M(CO)_4$ complejos ($M = Mo, W$; $N-N = bipy, phen$) con los ácidos de Lewis HgX_2 ($X = Cl, Br \text{ ó } I$).

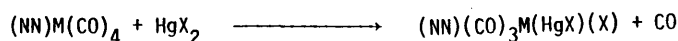
Posteriormente se amplia este estudio a los complejos análogos con 2,9-dimetil-1.10-fenantrolina (dmp) como ligando.

REACCIONES DE LOS $(NN)M(CO)_4$ CON HgX_2

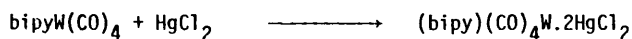
CONSIDERACIONES GENERALES

Los tetracarbonilocomplejos de Mo y W, $(NN)M(CO)_4$ ($NN = \text{bipy, phen}$), reaccionan con los haluros de mercurio a temperatura ambiente y bajo agitación en periodos de tiempo que oscila entre unos minutos y varias horas.

En todos los casos en que ha sido posible el aislamiento de nuevos productos, la reacción se puede describir según el esquema siguiente :



Solo el derivado de wolframio con 2.2'-bipiridina presenta un comportamiento distinto en su reacción con $HgCl_2$ dando lugar a la formación de un aducto intermedio estable según, el esquema siguiente :



En general, los nuevos productos obtenidos en estas reacciones son sólidos amarillos-amarillo-naranja, microcristalinos, de muy baja solubilidad en disolventes polares e insolubles en disolventes no polares.

Los compuestos sólidos manifiestan una notable inestabilidad a la luz, según se deduce del cambio de color que experimentan después de su exposición a la misma. También experimentan cierta inestabilidad al aire, razón por la cual se guardan en recipientes bajo N_2 . En disoluciones de acetona se observa una rápida descomposición que da lugar a la formación de mercurio metálico.

En la Tabla XV se recogen algunas de las propiedades de los productos aislados, así como los datos analíticos, rendimientos y periodos de tiempo de las reacciones. Es de destacar que los complejos de wolframio presentan tiempos de reacción mayores que los de molibdeno, lo cual es coherente con la mayor esta-

bilidad de las especies iniciales.

Las medidas de conductividad en disolución de DMFA, Tabla XX, establecen que los productos son de naturaleza no iónica, por lo cual con la salvedad del aducto $(bipy)(CO)_4W_2HgCl_2$, pueden formularse como especies de coordinación 7 - de Mo 6 W (II).

Las especies tricarbónicas no muestran tendencia a la disociación en disolución.

Las reacciones pueden clasificarse como de eliminación oxidativa en el sentido ya explicado en la introducción. Los valores de la conductividad del aducto son característicos de un no electrolito y no se observa ningún incremento de las mismas por adición a la disolución de un exceso de $HgCl_2$.

Espectros IR.

En las Figs. 48 a 53 se representan los espectros IR de los compuestos en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$. Las limitaciones de solubilidad condicionan el registro de los mismos en pastillas de KBr o en emulsión de Nujol; esta última se ha restringido a la región de $400-200\text{ cm}^{-1}$. En la Tabla XXII se recogen los valores de sus bandas más características junto con la asignación de las mismas.

Las vibraciones fundamentales de los carbonilos metálicos aparecen en tres regiones determinadas: frecuencias de tensión $\nu(CO) \sim 2000\text{ cm}^{-1}$, tensiones-metal-CO $|\nu(MCO)|$ y deformaciones metal-CO $|\delta(MCO)| \sim 700-350\text{ cm}^{-1}$ y deformaciones $\delta_{CMC} \sim 100\text{ cm}^{-1}$. (28,51,88).

En la región de tensión $\nu(CO)$ se observan tres bandas en el sólido que varían en el intervalo de $1990-1860\text{ cm}^{-1}$ para todos los tricarbnilocomplejos. Sólo en el caso del aducto $(bipy)(CO)_4W_2HgCl_2$ se observan cuatro bandas que abarcan un intervalo mayor $1983-1805\text{ cm}^{-1}$ cuya forma y posición se relaciona con la especie tetracarbónica de partida (Tabla XXII) de simetría C_{2v} (89) con ligeras modificaciones hacia frecuencias inferiores. En los tricarbnilo -

complejos los desplazamientos de las frecuencias de tensión ν_{CO} respecto a los tetracarbonilos iniciales (TablaXXII) pueden atribuirse tanto a la existencia - de un incremento en el estado de oxidación formal como más probablemente debidos a cambios en la esteoquímica y efectos de los sustituyentes. La aparición de tres bandas en dicha región es típica de los tricarbonilocomplejos hepta - coordinados (41) (44).

La asignación de las bandas que implican los enlaces M-CO, tensiones y - deformaciones, se ha realizado de acuerdo con la dada por J. Parker (80) para la especie $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ y su análoga deuterada y aparecen en el intervalo de $690-400\text{ cm}^{-1}$. No obstante, la asignación de dicha zona es compleja debido al probable solapamiento con bandas del ligando bipy ó phen. En especial, la - región de 400 cm^{-1} es típica de la aparición de bandas de los ligandos activa- das por efectos de coordinación y denominadas con las siglas L(A). En regiones inferiores aparecen L(B), L(C) ect. (90).

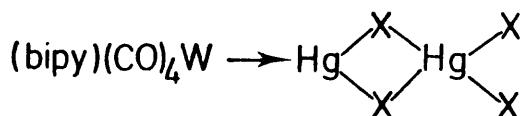
Es de destacar que las bandas que aparecen en la región de $360-380\text{ cm}^{-1}$, en los tetracarbonilocomplejos de partida, tentativamente atribuidas, según he - mos comentado, a vibraciones de tensión $\nu(MCO)$, desaparecen al formarse tricar - bonilocomplejos.

Las asignaciones de las bandas características de los ligandos se han rea - lizado de acuerdo con los trabajos de Clark y Williams para complejos con bipy y phen como ligando (90,91).

En la región inferior a 380 cm^{-1} sólo se observan bandas en los deriva - dos con $HgCl_2$ que, de forma general, aparecen en el intervalo de $300-265\text{ cm}^{-1}$. Dichas bandas de intensidad fuerte se atribuyen a las vibraciones de tensión - $\nu(HgCl)$ y aparecen notablemente desplazadas respecto del valor que presentan - en el $HgCl_2$ (376 cm^{-1}). Sólo en el aducto $(bipy)(CO)_4W.2HgCl_2$ se observan modi - ficaciones en esta zona y la aparición de las bandas de intensidad fuerte a - $370, 357$ y 322 cm^{-1} sugiere la existencia de $HgCl_2$ unido al W de diferente - forma que en las especies tricarbonílicas.

La banda a 370 cm^{-1} prácticamente no se modifica respecto al haluro mer -

cúrico por lo que puede atribuirse a frecuencias de tensión $\nu(\text{HgCl})$ terminal y - los valores inferiores, a 357 y 322 cm^{-1} se asignan tentativamente vibraciones de tensión de enlaces Hg-Cl posiblemente unidos a la segunda molécula de halu- ro mercurio mediante un sistema de interacciones (92) del tipo descrito a con- tinuación :



La posición de la frecuencia de tensión $\nu(\text{HgCl})$ a aproximadamente 280 cm^{-1} en los tricarbnilocomplejos no difiere significativamente de la encontra da en el anión HgX_3^- (93). Ello sugiere la existencia de enlaces más débiles - Hg-X, que en el HgCl_2 , lo cual puede deberse a la presencia de un átomo de mer curio, enlazado al metal de transición.

Las vibraciones de tensión νHgX , se encuentran a frecuencias inferiores- que en las moléculas lineales HgX_2 ó incluso en el CH_3HgX (94) donde existe un fuerte enlace covalente Hg- CH_3 .

No obstante, la asignación de dicha zona presenta una cierta complejidad debido a la posible aparición de bandas de ligando activadas por coordinación- (90,91)

Las reacciones de los complejos $\text{dmpM}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) con HgCl_2 y HgBr_2 han dado lugar a la formación de tres nuevos compuestos: -
 $(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{W} \cdot 1,5\text{HgCl}_2$; $(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{W}2\text{HgBr}_2$ y $(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{MoHgCl}_2$.

Los datos de análisis elemental (TablaXVIII) están de acuerdo con las fórm- ulas propuestas, y el comportamiento observado en los tres derivados es análo go al de los compuestos obtenidos a partir de los $\text{NNM}(\text{CO})_4$ ($\text{NN} = \text{bipy}, \text{phen}$) -

por lo que se hace extensiva a los mismos la discusión anterior.

La única diferencia observada en los complejos con dmp responde a la existencia de moléculas adicionales de haluro de mercurio en los derivados de wolframio. Este hecho se refleja en la aparición de una banda en la región de bajas frecuencias de su espectro IR a 375 cm^{-1} que puede atribuirse a la existencia de moléculas de red en los compuestos (92).

Espectros Electrónicos

Los espectros electrónicos de los complejos $(\text{NN})(\text{CO})_3\text{M}(\text{HgX})(\text{X})$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{NN} = \text{bipy}, \text{phen}$ y dmp) y del aducto de wolframio $(\text{bipy})(\text{CO})_4\text{W} \cdot 2\text{HgCl}_2$, han sido registrados en la región de 650-200 nm (Figs. 64 a 69). Los valores de sus absorpciones, junto con sus intensidades ($\log. \epsilon$) se recogen en la Tabla XXV. Todos estos datos se comparan con los de los correspondientes complejos de partida (Figs. 20, 21 y 22; Tabla IX).

Los coeficientes de absortividad molar presentan valores que responden generalmente a transiciones de transferencia de carga o transiciones intraligando; no obstante, en función de la posible simetría del complejo, se pueden asumir altos valores del coeficiente de absortividad molar para las posibles transiciones d-d ó probablemente su alta intensidad puede ser debida a la suma con otras bandas intensas de transferencia de carga. En complejos $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$ (47, 59) y $(\pi\text{-areno})(\text{CO})_3\text{M}$ se han asignado bandas con $\log. \epsilon \sim 3-4$, a transiciones d-d.

Las asignaciones de las bandas que aparecen en los complejos se han realizado de forma análoga a la ya comentada en el apartado correspondiente a las reacciones con $\text{Hg}(\text{CN})_2$ según los datos suministrados para otras especies tricarbónicas (65-67) y por comparación con los establecidos para los $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$ complejos (47, 59).

Todas las especies tricarbónicas presentan un espectro análogo, mostrando cuatro bandas en el intervalo de 275 a 450 nm, dos de ellas en forma de hombro.

La banda de mayor intensidad que aparece a los valores de λ menores, se asigna a transferencias (L-L) en los complejos con phen y dmp, mientras que en los bipy-derivados, dichas bandas parecen ser ocluidas por el disolvente.

Las bandas de fuerte intensidad que aparecen en forma de hombros, se asignan a transiciones $M \rightarrow \pi^*CO$, según los criterios ya mencionados. Las bandas que aparecen aproximadamente a 400 nm se atribuyen a transiciones d-d, probablemente acompañado de otras transiciones M-L ó M-CO.

Es de destacar que el espectro del único aducto obtenido $(bipy)(CO)_4W.2HgCl_2$ no presenta modificaciones apreciables respecto al producto inicial.

En los restantes complejos, los desplazamientos observados en relación a los productos iniciales, se manifiestan especialmente en las bandas asignadas a transiciones d-d. Ello puede atribuirse a la modificación experimental en el entorno del metal por la formación de enlaces adicionales de M-HgX y eliminación de monóxido de carbono.

REACCIONES DE LOS $(NN)(py)M(CO)_3$ CON $HgCl_2$

CONSIDERACIONES GENERALES.

El tratamiento con HgX_2 de los tricarbonilocomplejos de Mo y W $(NN)(py)M(CO)_3$ (NN = bipy, phen) ha dado lugar a la formación en todos los casos de nuevos compuestos. Con excepción del $(bipy)(py)W(CO)_3$, todos los demás complejos presentan un comportamiento semejante y conducen a compuestos de formulación $(NN)(CO)_3MHgX$, mediante la eliminación del ligando piridina e introducción del grupo HgX (Tabla XIX).

Por otra parte, el derivado de wolframio con bipy y py como ligandos, no ha dado lugar a ninguna reacción de eliminación y el compuesto aislado presenta una formulación, en base a sus datos analíticos (Tabla XIX) del tipo $(bipy)(py)(CO)_3W.1,5HgCl_2$ que responde a una simple interacción ácido-base de los compuestos reaccionantes.

Las reacciones se llevan a cabo, según se describe en la parte experimental, por tratamiento, bajo N_2 , de suspensiones en acetona de los carbonilocomplejos $(NN)(py)M(CO)_3$ y posterior adición de cantidades equimoleculares del haluro de mercurio en acetona. Después de un periodo de tiempo en agitación, que oscila de unos minutos a varias horas a temperatura ambiente, no se ha observado en ningún momento desprendimiento de monóxido de carbono aunque hay un manifiesto cambio de color en el producto precipitado en el medio de reacción respecto del producto de partida.

Todos los compuestos aislados son sólidos microcristalinos con temperaturas de descomposición bien definidas y los colores son más claros que los de los productos iniciales (Tabla XIX). En todos los casos, los compuestos sólidos son bastante sensibles al aire. En presencia de disolventes, tales como acetona, descomponen al cabo del tiempo con liberación de mercurio metálico. Son insolubles en la mayor parte de los disolventes, con excepción de la N,N-dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

La composición de los nuevos compuestos se ha establecido por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla XIX).

Las medidas de conductividad molar en disoluciones de DMFA, recientemente preparadas, están de acuerdo con una formulación no iónica para dichas especies (Tabla XX). No se observa en ningún caso la existencia de disociaciones, a pesar de la manifiesta tendencia de un número de compuestos análogos a experimentar disociaciones en DMFA (61).

Espectros IR.

Recientemente se ha realizado por difracción de rayos X la estructura de los complejos $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3MoHgX$ que ha puesto de manifiesto la existencia de un enlace Mo-HgX con distancias Mo-Hg características de una fuerte interacción covalente (38). La coordinación 2 sobre el átomo de mercurio es característica de los haluros organometálicos del tipo $RHgX$ con fuertes enlaces covalentes R-Hg.

La semejanza encontrada en el espectro IR de los compuestos $(NN)(CO)_3MHgX$

(TablaXXII) con el de la especie comentada (37), permite establecer una posible relación estructural.

El espectro IR de los derivados $(NN)(CO)_3MHgX$ (Figs. 54, 55 y 57) se ha tomado en pastillas de KBr en la región de $4000-200\text{ cm}^{-2}$ y en la emulsión de - Nujol en la región de $400-200\text{ cm}^{-1}$. En la Tabla XXIII se recogen los val - res de las frecuencias en las que aparecen sus bandas características, así co - mo las asignaciones de los mismos, realizadas con los mismos criterios ya esta - blecidos en apartados anteriores.

Las bandas que aparecen en la región característica de las vibraciones - de tensión $\nu(CO)$ se encuentran muy desplazadas respecto a los valores en - contrados en los tricarbonilocomplejos de partida (Tabla VII). Los intervalos en que - están modificados estos valores son aproximadamente $(80-50\text{ cm}^{-1})$, $(70-90\text{ cm}^{-1})$ y $(80-120\text{ cm}^{-1})$ hacia valores más altos de las frecuencias para los complejos - bipy $(CO)_3MoHgCl$, phen $(CO)_3MoHgCl$ y phen $(CO)_3WHgCl$ respectivamente. Estas nota - bles modificaciones evidencian una variación de densidad electrónica del átomo central que se atribuye a la sustitución del ligando py por el grupo HgCl.

Los fuertes desdoblamientos encontrados en dicha región para - phen $(CO)_3MoHgCl$ se puede explicar como debidos a la presencia de una mezcla de isómeros (31) o efectos de estado sólido análogamente a los atribuidos a los - carbonilocomplejos de hierro.

En el resto del espectro se aprecian bandas atribuidas a las vibraciones de tensión y deformación de los enlaces M-CO (80) así como a las bandas carac - terísticas de los ligandos bidentados, modificadas por efectos de la coordina - ción (58) y algunas de las activadas por el mismo efecto.

La ausencia del ligando py se confirma por la desaparición, en los espec - tros IR de los tres complejos, de las bandas características de dicho ligando.

En la región de bajas frecuencias, $300-200\text{ cm}^{-1}$, se ha realizado un in - tento de asignación de las frecuencias características de las vibraciones de - tensión $\nu(HgCl)$. La dificultad fundamental consiste en la aparición simultánea, en dicha zona de bandas, de los ligandos NN activadas por coordinación. Las -

bandas que aparecen en todos los complejos en el intervalo $280\text{--}250\text{ cm}^{-1}$, pueden atribuirse a las vibraciones de tensión de los enlaces Hg-Cl. Son muchos los datos de la bibliografía consistentes con este margen de aparición; así, por ejemplo, en el Cp_2RuHgCl dichas vibraciones se atribuyen a las bandas que aparecen a 272 cm^{-1} (95) y para los $(\pi\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{CoHgX}_2$ ó $\text{L}(\text{CO})_5\text{FeHgX}_2$ las vibraciones M-Hg (M = Co, Fe) se atribuyen a las bandas sencillas o bandas con hombros en la región $275\text{--}240\text{ cm}^{-1}$ (30).

El desplazamiento de los valores hacia menores frecuencias a las que aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu\text{Hg-X}$, comparadas con las moléculas lineales HgX_2 (375 cm^{-1}) ó incluso en el MeHgX (315 cm^{-1}), indica un fuerte enlace covalente Hg-Cl para los complejos estudiados.

El espectro IR del complejo $(\text{bipy})(\text{py})(\text{CO})_3\text{W}.1,5\text{HgCl}_2$ (Fig. 56) muestra una gran analogía con el espectro IR del compuesto de partida $(\text{bipy})(\text{py})\text{W}(\text{CO})_3$, en lo que se refiere a la aparición de bandas asignadas a los ligandos bipy y py (Tabla XXIII). Por otra parte, las frecuencias atribuidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$, aparecen desplazadas hacia valores de frecuencia mayores que en el compuesto de partida, lo cual se atribuye a la existencia de interacciones con el HgCl_2 .

Como ya se ha comentado en repetidas ocasiones, es muy frecuente el hecho de encontrar varias moléculas de haluro de mercurio de red en los aductos obtenidos por reacción del mismo con complejos metálicos. Por ejemplo, el $\text{Ru}(\text{Cp})_2$ forma con el HgCl_2 el compuesto $(\text{Cp})_2\text{Ru}_3\text{HgCl}_2$ cuya estructura cristalina muestra la existencia de enlaces Ru-Hg, así como la presencia de HgCl_2 de red. El espectro Raman del mismo, muestra bandas a 306 y 272 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{Hg-X})$ simétrica de HgCl_2 de red y a la $\nu(\text{Hg-X})$ del enlace Hg-X de la molécula $(\text{Cp})_2\text{RuHgCl}$ (95) respectivamente.

En el $(\text{Cp})_2\text{Ru}_7\text{HgCl}_2$, la banda a 355 cm^{-1} se atribuye a la $\nu(\text{HgCl})$ del haluro de red.

En derivados como $(\pi\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{HgX}_2$, bandas adicionales respecto al

aducto 1:1, que aparecen en el rango $365\text{--}310\text{ cm}^{-1}$, son atribuidas al HgX_2 de red, mientras que las que se dan en el intervalo $275\text{--}240\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a las Hg-X de los grupos enlazados al metal de transición (30).

Otro ejemplo en el que se observa la existencia de enlaces Mo-Hg además de un conjunto de enlaces Hg-Cl, ha sido dado en la resolución de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Mo}(\text{HgCl}_2)_2(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]_2$ (96).

Estas consideraciones nos llevan a asignar las bandas a 288, 273 y 243 cm^{-1} en el aducto aquí discutido, pueden ser debidos a la presencia de dos tipos de enlace Hg-X en el compuesto.

La disposición de las moléculas de HgX_2 de red, solo puede ser dada en función de la estructura cristalina, razón por la cual se considera de mucho interés la obtención de cristales de este derivado.

REACCIONES DE LOS $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3$ CON HgX_2

CONSIDERACIONES GENERALES.

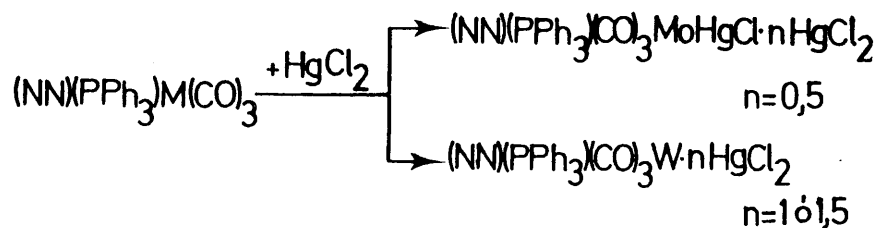
Los carbonilocomplejos $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3$ (NN = bipy, phen; M= Mo, W) reaccionan con HgCl_2 para formar nuevos productos sin que tenga lugar en ningún caso la sustitución de ligandos CO ni trifenilfosfina.

Los compuestos se han preparado con buen rendimiento, por tratamiento de cantidades equimoleculares del haluro mercurico con el carbonilo metálico en suspensión de acetona y en atmósfera de nitrógeno, según se describe en la parte experimental. Los periodos de reacción oscilan entre 5 min. y 24 h., siendo mayores en todos los casos para los complejos de molibdeno. Los nuevos compuestos, son sólidos de color amarillo naranja, insolubles en los disolventes comunes, solubles en DMFA y DMSO y relativamente estables al aire. La exposición a la luz de los productos no produce modificación aparente sobre los mismos.

La composición de los nuevos compuestos obtenidos se ha confirmado por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla XIX) y responden a las formulaciones $(\text{NN})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{MoHgCl}_2 \cdot 0,5\text{HgCl}_2$ y

$(NN)(PPh_3)(CO)_3W \cdot nHgCl_2$ ($n = 1$ ó $1,5$ para $NN = bipy$ y $phen$ respectivamente). -

Las reacciones que se producen se pueden esquematizar del modo siguiente :



Se ha observado una diferencia en el comportamiento de los complejos de Mo y W en disoluciones de DMFA; así mientras los primeros compuestos dan lugar a disoluciones amarillas que no evolucionan apreciablemente con el tiempo, la adición del mismo disolvente sobre los sólidos amarillos de wolframio, conduce rápidamente a disoluciones violetas cuyo espectro UV-visible permite confirmar la existencia en la disolución de los compuestos de partida $(NN)(PPh_3)(CO)_3W$.

La disociación en disolución parece transcurrir según :



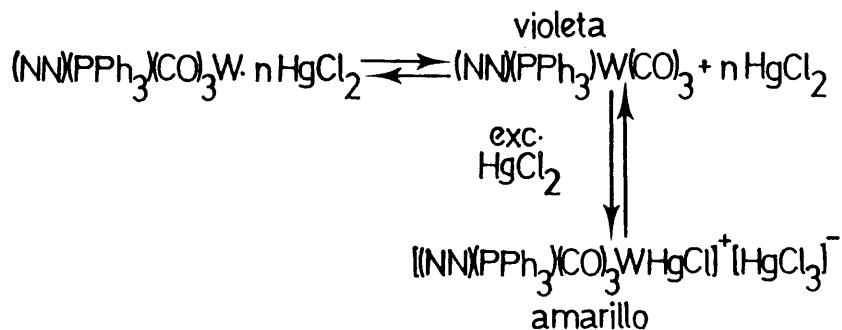
Así pues, se observa una marcada tendencia a la disociación en disolución de DMFA de los complejos de wolframio, no manifestada en los complejos de molibdeno, y atribuida en un principio a una diferencia en el comportamiento del enlace M-Hg en ambos complejos.

La capacidad de disociación de compuestos semejantes en disolventes muy polares, tales como la N,N'-dimetilformamida, ha sido comprobada en muchos casos

(68).

Las medidas de conductividad de los compuestos de molibdeno en DMFA son comparables con los de los no electrolitos. Sin embargo, para los complejos de wolframio en presencia de un exceso de HgCl_2 , el valor de la conductividad se incrementa y se aproxima al esperado para un electrolito uni-univalente.

Sobre esta base se puede considerar la existencia de equilibrios en disolución del tipo :



Por analogía con la formulación propuesta para otros aductos de este tipo con ligandos P-P dadores $[(\text{diphos})_2(\text{CO})_2\text{MHgX}]^+\text{HgX}_3(3)$

Los valores de la susceptibilidad magnética, indican que los complejos obtenidos son diamagnéticos.

Espectros IR.

El espectro IR de los nuevos compuestos en estado sólido (Figs. 58 a 61) (TablaXXIV) presenta las absorciones características de los ligandos bipy ó phen (57) así como las debidas a la presencia en todos los casos del ligando PPh_3 (78). Todas ellas presentan las modificaciones características de su coordinación al átomo metálico. Se asignan también las bandas debidas a la presencia de los grupos carbonilo $[\nu(\text{CO}), \nu(\text{MCO}) \text{ y } \delta(\text{MCO})]$ y en la región de baja frecuencia se consideran las debidas a las vibraciones de los enlaces Hg-Cl .

El comportamiento general de las bandas observadas en la región de tensión del grupo carbonilo, es diferente para los derivados de molibdeno y wolframio. Los complejos de molibdeno muestran cuatro bandas, una de ellas en forma de hombro, en un intervalo de aproximadamente $60-80\text{ cm}^{-1}$ por encima de los valores de las frecuencias a las que aparecen las bandas correspondientes en los tricarbonilocomplejos de partida. Los derivados de wolframio muestran tres bandas de intensidad muy fuerte, desplazadas hacia la zona de frecuencias más altas; $50-80\text{ cm}^{-1}$ para los derivados de phen y 100 cm^{-1} para los derivados de bipy.

Estos desplazamientos hacia frecuencias más altas (relativas a los compuestos de partida) son consistentes con un cambio en el estado de oxidación formal del metal.

Además de las bandas activadas del ligando en la región de frecuencias menores de 300 cm^{-1} , se observan otras a 287 y 253 cm^{-1} para los complejos de molibdeno y 280 y 257 cm^{-1} para los derivados de wolframio. Estas se asignan tentativamente a las vibraciones de Hg-X de los grupos HgCl enlazados al metal de transición.

Sugerimos que los compuestos de molibdeno pueden ser especies neutras heptacoordinadas del tipo $(\text{NN})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{MoHgCl}$ unidos mediante moléculas de HgCl_2 adicionales, a través de un sistema de interacciones Hg-X análogo al descrito en otros complejos semejantes.

Los complejos de wolframio $(\text{NN})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{W.nHgCl}_2$ pueden también relacionarse con una situación análoga en que los compuestos de partida $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{W}(\text{CO})_3$ actúan como bases de Lewis, frente a los haluros de mercurio.

Los aductos previamente descritos entre $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y HgCl_2 (98), halógenos SnCl_2 y SbCl_5 (101), presentan un comportamiento semejante.

REACCIONES $(\text{py})_3\text{M}(\text{CO})_3$ CON HgX_2

CONSIDERACIONES GENERALES.

La reacción de los derivados tricarbónicos de molibdeno y wolframio, $(py)_3M(CO)_3$ con $HgCl_2$, según se describe en la parte experimental, conduce en ambos casos a nuevos compuestos a través de la eliminación de un mol de ligando piridina.

Los nuevos compuestos son estables al aire en cortos periodos de tiempo, insolubles en los disolventes comunes, excepto en DMFA y DMSO. Las medidas de conductividad en DMSO (Tabla XXI) justifican el carácter neutro de las nuevas especies. Los datos analíticos de los productos obtenidos (Tabla XIX) están de acuerdo con una formulación $(py)_2(CO)_3M \cdot 1,5HgCl_2$, equivalente a la encontrada en el derivado antes mencionado de wolframio $(NN)(py)(CO)_3W \cdot 1,5HgCl_2$.

Espectro IR.

La interpretación de sus espectros IR se realiza de forma análoga a la comentada para las reacciones de estas especies con $Hg(CN)_2$. Únicamente es de destacar la variación en el número de bandas que aparecen en la zona de vibración de tensión $\nu(CO)$ del grupo carbonilo al pasar de los derivados tricarbóni los de partida a los complejos con $HgCl_2$.

En el primer caso, dada la existencia de tres ligandos idénticos, se asume la simetría C_{3v} para el complejo, con lo cual son de esperar dos vibraciones de tensión νCO activas en el IR (A_1 y E) (89). La formación de nuevos compuestos del tipo $(py)_2(CO)_3MHgCl_2$ debería dar lugar a un desdoblamiento en el modo E en A' y A'' , si se asume una simetría C_s para los compuestos $X(CO)_3MY$ ($X = (N)_2$; $Y = Hg-X$) con X e Y de diferentes propiedades aceptoras (45).

ESPECTROS ELECTRONICOS DE LOS TRICARBONILOCOMPLEJOS CON $HgCl_2$

Los espectros electrónicos de los compuestos obtenidos en las reacciones de los carbonilocomplejos $(NN)(py)M(CO)_3$, $(NN)(PPh_3)M(CO)_3$ y $(py)_3M(CO)_3$ con $HgCl_2$ se han registrado, sobre disoluciones recientes en DMFA ó DMSO en la región de 650-200 nm. Las curvas de absorción se muestran en las Figs. 70 a 74 y los valores numéricos de las absorciones, junto con sus intensidades se registran en la Tabla XXVI.

Los espectros de todos los derivados presentan bandas de absorción cuyos coeficientes de absorptividad molar tienen valores correspondientes a transfe - rencias de carga M-L ó L-L, aunque como en casos anteriores, pueden considerar se debidas a transiciones d-d junto con otras bandas de transferencia de carga, $M \rightarrow \pi^*CO$.

Las asignaciones de las bandas se realiza de forma semejante a los apar - tados anteriores, según los datos obtenidos en la bibliografía para otras espe - cies tricarbónicas (65-67)

Todos los derivados, a excepción de $(bipy)(CO)_3MoHgCl$ y $(py)_2(CO)_3Mo.1,5HgCl$, presentan cuatro bandas en el intervalo 465-272 nm, algu - na de ellas en forma de hombro. Es de destacar el mayor desdoblamiento de las - mismas encontrado en los derivados de molibdeno con PPh_3 que se puede atribuir en función de un entorno diferente del átomo metálico.

A valores de longitud de onda menor, aparecen las bandas de mayor inten - sidad que se asignan a las transferencias de carga intraligando de los ligan - dos NN-dadores. Las bandas, en forma de hombros generalmente, se asignan a - transferencias de carga $M \rightarrow \pi^*CO$ y las que aparecen a longitudes de onda mayor - se consideran transferencia de carga M-L ó bien suma de transferencia de carga $M \rightarrow L$ y transferencias d-d.

IV. REACCIONES DE CARBONILOCOMPLEJOS CON $\text{Hg}(\text{SCN})_2$

IV.1. PROCEDIMIENTO DE REACCION

IV.1.1 Reacciones de carbonilocomplejos $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$

Reacción de $(\text{bipy})\text{Mo}(\text{CO})_4$

Formación de $(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{MoHg}(\text{SCN})_2$

Por agitación durante 2 horas, en atmósfera de N_2 y oscuridad, de 0,36g de $(\text{bipy})\text{Mo}(\text{CO})_4$ (1 mmol) y 0,32g de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (1 mmol) se obtiene un producto amarillo-naranja que se filtra en N_2 , se lava con acetona y se seca a vacío. La especie obtenida es inestable al aire y a la luz y descompone a 134° sin fundir.

Rendimiento 0,47g (73%). Análisis: Calculado (%C 27,60; %H 1,22; %N 8,58) Encontrado (%C 27,65; %H 1,34; %N 8,81).

Reacción de $(\text{bipy})\text{W}(\text{CO})_4$.

Formación de $(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{WHg}(\text{SCN})_2$

En ausencia de luz y atmósfera de N_2 , se añaden 0,32g de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (1 mmol) sobre la suspensión de 0,45g de $(\text{bipy})\text{W}(\text{CO})_4$ (1 mmol) en 15 ml de acetona seca. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 2 horas, hasta que el desprendimiento de CO termina. El producto se filtra en atmósfera de N_2 y oscuridad, se lava con acetona y se seca a vacío. El complejo, de color naranja intenso, funde en el intervalo 105-109° y es inestable al aire y a la luz.

Rendimiento 0,69g (93%). Análisis: Calculado (%C 24,31; %H 1,08; %N 7,55) Encontrado (%C 24,20; %H 1,08; %N 7,43)

Reacción de $(\text{phen})\text{Mo}(\text{CO})_4$

Formación de $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{MoHg}(\text{SCN})_2$

0,39 de $(\text{phen})\text{Mo}(\text{CO})_4$ (1 mmol) se agitan con 0,32 de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (1mmol) en acetona (15 ml) hasta que no exista evolución de CO. Se mantiene la agitación -

durante 2 horas, al cabo de las cuales, se filtra el precipitado formado se lava con acetona y seca a vacío. Todas las operaciones se realizan en atmósfera inerte y ausencia de luz.

El producto obtenido, inestable al aire y a la luz, es de color naranja y descompone a 139°.

Rendimiento 0,53g (79%). Análisis: Calculado (%C 30,15; %H 1,18; %N 8,27) Encontrado (%C 30,04; %H 1,40; %N 8,16)

Reacción de (phen)W(CO)₄

Formación de (phen)(CO)₃WHg(SCN)₂

Se ponen en N₂ y ausencia de luz, 0,30g (0,63 mmol) de (phen)W(CO)₄, - 0,20g de Hg(SCN)₂ (0,63 mmol) y 15 ml de acetona seca. La agitación de la mezcla produce una rápida evolución de CO. Después de 2 horas, el producto obtenido, de color naranja, se filtra, se lava con acetona y se seca a vacío.

Rendimiento 0,42g (87,5%). Análisis: Calculado (%C 26,68; %H 1,04; %N 7,32) Encontrado (%C 26,88; %H 1,19; %N 7,68).

Reacción de (dmp)Mo(CO)₄

Formación de (dmp)(CO)₃MoHg(SCN)₂

La agitación durante 12 horas de una mezcla de 0,42g de (dmp)Mo(CO)₄ - (1 mmol) y 0,32g de Hg(SCN)₂ (1 mmol) en acetona (15 ml) conduce a un producto naranja, inestable al aire y a la luz que se filtra, se lava con acetona y seca a vacío. El compuesto descompone en el intervalo 137-138°. Todas las operaciones se realizan en N₂ y oscuridad.

Rendimiento 0,49g (69%). Análisis: Calculado (%C 32,24; %H 1,70; %N 7,94) Encontrado (%C 32,08; %H 1,68; %N 7,91).

Reacción de (dmp)W(CO)₄.

Formación de (dmp)(CO)₃WHg(SCN)₂

Una suspensión de 0,16g de Hg(SCN)₂ (0,5 mmol) en acetona, se adiciona a 0,25g de (dmp)W(CO)₄ (0,5 mmol) y se agitan, en atmósfera de N₂ y ausencia de luz, durante 36 horas. Precipita un compuesto naranja, inestable al aire y la

luz que se filtra en N_2 , se lava con acetona y se seca a vacío. Descompone a 115° sin fundir.

Rendimiento 0,35g (89%). Análisis: Calculado (%C 28,78; %H 1,51; %N 7,06) En -
contrado (%C 28,98; %H 1,50; %N 6,86).

IV. 1.2 Reacciones de carbonilocomplejos $(NN)(py)M(CO)_3$

Reacción de $(bipy)(py)Mo(CO)_3$

Formación de $(bipy)(CO)_3MoHg(SCN)_2$

Se hacen reaccionar, mediante agitación, cantidades equimoleculares de $(bipy)(py)Mo(CO)_3$ (0,21g; 0,5 mmol) y $Hg(SCN)_2$ (0,16g; 0,5 mmol) en acetona (20 ml). Se produce la solubilización de los productos de reacción dando lugar a una disolución roja, que se evapora casi a sequedad y se precipita con eter. El producto así obtenido, de color naranja intenso se lava con acetona y eter. Se seca a alto vacío.

Rendimiento 0,17g (51,5%). Análisis: Calculado (%C 27,60; %H 1,22; %N 8,58) En -
contrado (%C 27,17; %H 1,20; %N 8,41)

Reacción de $(bipy)(py)W(CO)_3$

Formación de $(bipy)(CO)_3W 1,5 Hg(SCN)_2$

A una disolución de 0,25g de $(bipy)(py)W(CO)_3$ (0,5 mmol) se adiciona, en contracorriente de N_2 , 0,16g de $Hg(SCN)_2$ (0,5 mmol) en acetona. Durante 5 minutos se agita la mezcla de reacción manteniendo la corriente de N_2 . Se produce una rápida evolución del color de la disolución que pasa de negro a naranja. Se filtra, se concentra la disolución casi a sequedad. Al añadir eter etílico precipita un compuesto naranja oscuro que se filtra, se lava con acetona y eter y se seca a vacío. Todas las operaciones se hacen en la oscuridad.

Rendimiento 0,07g (15,9%). Análisis Calculado (%C 21,37; %H 0,89; %N 7,78) En -
contrado (%C 21,07; %H 0,93; %N 7,69)

Reacción de $(phen)(py)Mo(CO)_3$

Formación de $(phen)(CO)_3MoHg(SCN)_2$

Se ponen en N_2 y ausencia de luz, 0,22g (0,5 mmol) de $(phen)(py)Mo(CO)_3$ -

en acetona. A la suspensión formada se añade 0,16g de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (0,5 mmol) y se agitan durante 1 hora. El precipitado naranja obtenido se filtra, se lava con acetona y se seca a vacío. Descompone en el intervalo 100-105° sin fundir. Rendimiento 0,30g (88,5%). Análisis: Calculado (%C 30,16; %H 1,18; %N 8,27) - Encontrado (%C 30,07; %H 1,14; %N 8,03)

Reacción de $(\text{phen})(\text{py})\text{W}(\text{CO})_3$
Formación de $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{WHg}(\text{SCN})_2$

A una suspensión en acetona (15 ml) de 0,16g de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (0,5 mmol) se adicionan, en ausencia de luz y atmósfera de N_2 , 0,26g de $(\text{phen})(\text{py})\text{W}(\text{CO})_3$, (0,5 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 7 horas y el precipitado formado, de color naranja, se filtra y se lava con acetona. Se seca a vacío. Rendimiento 0,28g (74%). Análisis: Calculados (%C 26,69; %H 1,05; %N 7,32) Encontrados (%C 26,20; %H 0,98; %N 6,91)

IV.1.3 Reacción de carbonilocomplejos $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3$

Reacción de $(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$
Formación de $|(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo}|_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$

Por agitación durante 6 horas de 0,30g (0,5 mmol) de $(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ y 0,16g (0,5 mmol) de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ en 20 ml de acetona, se obtiene un producto naranja, inestable a la luz y al aire, que se aísla por filtración, se lava con acetona y se seca a vacío. Todas las operaciones se realizan en atmósfera inerte y oscuridad. El compuesto descompone sin fundir a 127-129°. Rendimiento 0,28g (57%). Análisis: Calculado (%C 34,00; %H 1,62; %N 8,49) Encontrado (%C 33,05; %H 1,68; %N 8,19).

Reacción de $(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{W}(\text{CO})_3$
Formación de $(\text{bipy})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{WHg}(\text{SCN})_2$

En atmósfera de N_2 y ausencia de luz se agitan durante 2 horas, 0,20g de $(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{W}(\text{CO})_3$ (0,29 mmol) y 0,09g de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, (0,29 mmol) en 20 ml -

de acetona. Se produce una rápida solubilización de los productos de partida y precipita un compuesto naranja que se filtra en N_2 y oscuridad, se lava con acetona y se seca a vacío.

Rendimiento 0,09g (31%). Análisis: Calculados (%C 39,52; %H 2,29; %N 5,58). Encontrados (%C 39,13; %H 2,21; %N 5,44)

Reacción de $(phen)(PPh_3)Mo(CO)_3$

Formación de $[(phen)(CO)_3Mo]_2Hg(SCN)_2$

A una suspensión de 0,32g de $Hg(SCN)_2$ (1 mmol), se adiciona en contracorriente de N_2 y oscuridad 0,62g de $(phen)(PPh_3)Mo(CO)_3$ (1 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 6 horas y el precipitado naranja obtenido se filtra en N_2 y ausencia de luz, se lava con acetona y se seca a vacío.

Rendimiento 0,35g (66%). Análisis: Calculado (%C 37,05; %H 1,54; %N 8,09) Encontrado (%C 36,78; %H 1,45; %N 7,98).

Reacción de $(phen)(PPh_3)W(CO)_3$

Formación de $[(phen)(CO)_3W]_2Hg(SCN)_2$

Se ponen en N_2 y ausencia de luz, 0,35g (0,5 mmol) de $(phen)(PPh_3)W(CO)_3$ y 0,16g de $Hg(SCN)_2$ (0,5 mmol) en 10 ml de acetona. Por agitación durante 1 hora se produce un compuesto naranja oscuro que se filtra en N_2 y oscuridad, se lava con acetona y se seca a vacío.

Rendimiento 0,29g (50%). Análisis: Calculado (%C 31,68; %H 1,32; %N 6,92) Encontrado (%C 30,99; %H 1,33; %N 6,94)

IV.1.4 Reacción de carbonilocomplejos $N_3M(CO)_3$

Reacción de $(py)_3Mo(CO)_3$

Formación de $(py)(CO)_3MoHg(SCN)_2$

El complejo se prepara por reacción de 0,42g de $(py)_3Mo(CO)_3$ (1 mmol) y 0,32g de $Hg(SCN)_2$ (1 mmol) en acetona, (15 ml). Tras una hora de agitación en atmósfera inerte y oscuridad, se aísla por filtración un sólido naranja oscuro que se lava con acetona y se seca a vacío.

Rendimiento 0,33g (57%). Análisis: Calculado (%C 20,86; %H 0,86; %N 7,29) En-
contrado (%C 20,75; %H 0,83; %N 7,11)

Reacción de $(py)_3W(CO)_3$.

Formación de $(py)(CO)_3WHg(SCN)_2$

Se mantienen en agitación durante 45 minutos en atmósfera de N_2 y oscu-
ridad, 0,50g de $(py)_3W(CO)_3$ (1 mmol) y 0,32g de $Hg(SCN)_2$, (1 mmol), a
temperatura ambiente y acetona como medio de reacción. El sólido obtenido, de
color naranja, se aísla por filtración en atmósfera inerte, se lava con aceto
na y se seca a vacío.

Rendimiento 0,40g (61%). Análisis: Calculado (%C 18,10; %H 0,75; %N 6,33). En
contrado (%C 17,84; %H 0,87; %N 6,57).

IV.2 CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS

IV.2.1. Análisis Elementales y Propiedades Físicas

En las Tablas ^{XXVII}_{XXVIII} se dan los rendimientos de la reacción, los datos-analíticos (C, H, N) y otras propiedades físicas de los complejos aislados.

IV.2.2 Medidas de Conductividad

Se han realizado en disoluciones recientes de DMFA y DMSO. Los datos obtenidos se recogen en las Tablas XXIX,XXX.

IV.2.3 Espectros IR

Los espectros infrarrojos tomados en pastilla de KBr ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) y en emulsión de Nujol ($400-200\text{ cm}^{-1}$) están representados en las Figs. 75 - 90. Las Tablas ^{XXXI}_{XXXIII} recogen los valores numéricos de las frecuencias así como su asignación.

IV.2.4. Espectros electrónicos

Los espectros electrónicos se registraron para disoluciones recientes de DMFA y DMSO en el rango de 600-200 nm (Figs. 91- 98). La asignación de las bandas se recoge en las Tablas XXXIV,XXXV.

IV.2.5. Medidas magnéticas

Los compuestos son diamagnéticos. La susceptibilidad magnética se midió por el método de Gouy a temperatura ambiente y a intensidades de campo variable.

TABLA XXVII. PROPIEDADES, CONDICIONES DE REACCION Y DATOS ANALITICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE
 $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$ | NN= bipy, phen, dmp ; M= Mo, W | CON $\text{Hg}(\text{SCN})_2$

Compuesto *	Color	P.F. ^a °C	Rendl. %	Proporción molar	Tiempo de reacción	Analisis %C %H %N
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	Naranja/ocre	134	73	1:2 Y 1:1	2 h.	27.65 (27.75) 1.34 (1.22) 8.87 (8.57)
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	Naranja	105-109	93	1:2 Y 1:1	2 h.	24.20 (24.31) 1.08 (1.08) 7.43 (7.55)
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	Naranja	139	79	1:2 Y 1:1	2 h.	30.04 (30.15) 1.40 (1.18) 8.16 (8.27)
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	Naranja	129	87.5	1:2 Y 1:1	2 h.	26.88 (26.68) 1.19 (1.04) 7.68 (7.32)
$(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	Ocre	137-138	69	1:1	12 h.	32.08 (32.34) 1.68 (1.70) 7.91 (7.94)
$(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	Naranja	115	89	1:1	36 h.	28.98 (28.78) 1.51 (1.50) 7.06 (6.86)

* Todos los compuestos son diamagnéticos a temperatura ambiente.
a Descomposición.

TABLA XXVIII. PROPIEDADES, CONDICIONES DE REACCION Y DATOS ANALITICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE $(NN)(L)M(CO)_3$ Y $(PY)_3M(CO)_3$ [NN= bipy, phen ; L= py ó PPh_3 ; M= Mo, W] CON $Hg(SCN)_2$

Compuesto *	Color	P.F. ^a °C	Rendf. %	Proporción molar.	Tiempo de reacción.	%C	Análisis %H	%N
$(bipy)(CO)_3Mo \cdot Hg(SCN)_2$	Naranja	99	51.5	1:1	5 min.	27.17 (27.60)	1.20 (1.22)	8.41 (8.58)
$(phen)(CO)_3Mo \cdot Hg(SCN)_2$	Naranja	100-105	88.5	1:1	2 h.	30.07 (30.15)	1.14 (1.18)	8.03 (8.27)
$(bipy)(CO)_3W \cdot 1.5Hg(SCN)_2$	Naranja oscuro.	64	15.9	1:1	5 min.	21.07 (21.37)	0.93 (0.89)	7.69 (7.78)
$(phen)(CO)_3W \cdot Hg(SCN)_2$	Naranja	117-121	74	1:1	7 h.	26.20 (26.69)	0.98 (1.05)	6.91 (7.32)
$[(bipy)(CO)_3Mo]_2 Hg(SCN)_2$	Naranja	127-129	57	1:1	6 h.	33.05 (34.00)	1.68 (1.62)	8.19 (8.49)
$[(phen)(CO)_3Mo]_2 Hg(SCN)_2$	Naranja	143-147	66	1:1	6 h.	36.78 (37.05)	1.45 (1.54)	7.98 (8.09)
$(bipy)(PPh_3)(CO)_3W Hg(SCN)_2$	Naranja	149	31	1:1	5 min.	39.13 (39.52)	2.21 (2.29)	5.44 (5.58)
$[(phen)(CO)_3W]_2 Hg(SCN)_2$	Naranja oscuro.	153-158	50	1:1	1 h.	30.99 (31.68)	1.33 (1.32)	6.94 (6.92)
$(py)(CO)_3Mo \cdot Hg(SCN)_2$	Naranja oscuro.	142	57	1:1	1 h.	20.75 (20.86)	0.83 (0.86)	7.11 (7.29)
$(py)(CO)_3W \cdot Hg(SCN)_2$	Naranja	86	61	1:1	45 min.	17.84 (18.10)	0.87 (0.75)	6.57 (6.33)

* Todos son diamagnéticos a temperatura ambiente.

^a Descomposición.

TABLA XXIX. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS
 $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$ [NN= bipy, phen, dmp ; M= Mo, W] CON $\text{Hg}(\text{SCN})_2$

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	C. específica $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	κ_M $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$3.98 \cdot 10^{-5}$	39.55
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$1.59 \cdot 10^{-5}$	11.8
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$8.80 \cdot 10^{-4}$	$1.80 \cdot 10^{-5}$	20.48
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$1.88 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^{-5}$	8.23
$(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \cdot 10^{-5}$	14.93
$(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-5}$	11.16

TABLA XXX. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS
 $(NN)(L)M(CO)_3$ Y $(PY)_3M(CO)_3$ | NN= bipy, phen ; L= py ó PPh_3 ; M= Mo, W | CON $Hg(SCN)_2$

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro.	C. específica. $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\Delta\kappa$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$(bipy)(CO)_3Mo \cdot Hg(SCN)_2$	DMFA	$9.49 \cdot 10^{-4}$	$< 0.075 \cdot 10^{-6}$	< 0.08
$(phen)(CO)_3Mo \cdot Hg(SCN)_2$	DMFA	$1.03 \cdot 10^{-3}$	$< 0.075 \cdot 10^{-6}$	< 0.07
$(bipy)(CO)_3W \cdot 1.5Hg(SCN)_2$	DMFA	$7.79 \cdot 10^{-4}$	$1.89 \cdot 10^{-5}$	24.32
$(phen)(CO)_3W \cdot Hg(SCN)_2$	DMFA	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$0.53 \cdot 10^{-5}$	4.82
$\{(bipy)(CO)_3Mo\}_2 \cdot Hg(SCN)_2$	DMFA	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$< 0.075 \cdot 10^{-6}$	< 0.07
$\{(phen)(CO)_3Mo\}_2 \cdot Hg(SCN)_2$	DMFA	$8.62 \cdot 10^{-4}$	$< 0.075 \cdot 10^{-6}$	< 0.09
$(bipy)(PPh_3)(CO)_3W \cdot Hg(SCN)_2$	DMFA	$9.27 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-5}$	19.93
exc. $Hg(SCN)_2$		$4.63 \cdot 10^{-4}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	60.52
$\{(phen)(CO)_3W\}_2 \cdot Hg(SCN)_2$	DMFA	$9.56 \cdot 10^{-4}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$	16.84
$(py)(CO)_3Mo \cdot Hg(SCN)_2$	Nitrobenceno	10^{-4}	$0.19 \cdot 10^{-6}$	1.9
$(py)(CO)_3W \cdot Hg(SCN)_2$	DMSO	10^{-4}	$1.28 \cdot 10^{-6}$	12.80

TABLA XXXI. ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(\text{Ni})\text{H}(\text{CO})_4$
 [NN= bipy, phen, dmp ; M= Mo, W] CON $\text{Hg}(\text{SCN})_2$

$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo.Hg}(\text{SCN})_2$	$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{W.Hg}(\text{SCN})_2$	$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo.Hg}(\text{SCN})_2$	Asignación
2114 f	2105 f	2112 f	ν_{CN}
2098 f	2082 f	2095 f	
1942 mf	1978 mf	1960 mf	ν_{CO}
1860 mf	1902h-1883mf		
1835 mf	1850 mf	1867 mf	
1597 m	1600 m	1623d-1595d	ν_{CC}
1480 d	1492 d	1525 m	
1470 f	1470 f		
1440mf-1430h	1440f-1425h	1432f-1412h	
1218m-1211h	1215 f	1242 d	δ_{CH}
1238 d	1240 d	1298 d	
		1298 d	
1153m-1148h	1155 m	1143m-1139h	
1115 d	1120 d		δ_{CH}
1100 d	1102 d	1102 d	
1067 d	1070 d		
1040 d	1045 d		
1018 d	1029 m		α_{CCC}
1008 d	1015 d		
967 d	977 d		
885 d	893 d	868 m	
	827 d	860 mf	γ_{CH}
790 m	805 m		
		777 m	
755 mf	770 mf	765 m	
732 d	745 d	732 d	$\delta_{\text{CC}} + \alpha_{\text{CCC}}$
725 f	732f-718h	720h-717m	
662 m	667d-657d-650m-642d	662m-645m	
613 d	605 d	610d-603d	
597 f	592d-580f	588 mf	δ_{MCO}
608 f	508f-500h	513 mf	
			δ_{CC}
475 m	473 m	485 m	
448 m	463h-457mf	455f-440m	$\nu_{\text{MCO}} \text{ y/o } \delta_{\text{MCO}}$
430 d	432 m	432m-423	
			$\delta_{\text{CC}} + \text{L(A)}$
407 m	415 f	408 d	
			$\text{L(B)} + \nu_{\text{HgS}}$
	299 m		
	237mf-225h	235 f	

continuación

(phen)(CO) ₃ W.Hg(SCN) ₂	(dep)(CO) ₃ Mo.Hg(SCN) ₂	(dep)(CO) ₃ Wlg(SCN) ₂	Asignación
2120 f	2100 f	2100 h	ν _{CH}
2095 f	2080 h	2080 f	
1960 mf	1975 mf	1963 mf	ν _{CO}
1905 f	1900 mf	1885 mf	
1875h-2860mf	1860 mf	1850 mf	
1629d-1603d	1610d-1587d	1612d-1579d	ν _{CC}
1518 m	1495 f	1495 f	
1429f-1415m	1430mf-1415m	1435f-1420f	
1347 d	1360d-1340d	1362m-1340d	
1222 d		1205 d	δ _{CH}
1148d-1143h	1140 m	1150 f	
1108 d			
		1018 d	α _{CCC}
873 d	855 f	813 f	γ _{CH}
845 mf	830 h	830m-825h	
798h-792m	800 d	803 m	
755h-770d		770 m	
732 d			δ _{CC} + α _{CCC}
723h-719mf	720 d	720 m	
667f-650d	648 d	675d-652m	
	615 h	625 d	δ _{MCO}
598 m	599 h	593 m	
587m-557n	587f-575h	575mf-560h	δ _{CC}
523m-512m	547d-525d	555f-529m	
	500 d	508h-500m	ν _{MCO} y/o δ _{MCO}
482-476d	465d-455d	469f-455m	
458 m			δ _{CC} + L(A)
440m-425m	435d-430d	432 m	
	415 d		L(B) + ν _{ligS}
	300 d	300 d	
	262 m	280 d	
	235 m	240 mf	

TABLA-XXXII. ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS (NH)(PY)M(CO)₃ Y (PY)₃M(CO)₃MM= bipy, phen: H= Mo, W] CON Hg(SCN)₂

bip, y(CO) ₃ Mo Hg(SCN) ₂	phen(CO) ₃ Mo Hg(SCN) ₂	bipy(CO) ₃ W.1.5Hg(SCN) ₂	phen(CO) ₃ W Hg(SCN) ₂	py(CO) ₃ Mo Hg(SCN) ₂	py(CO) ₃ W Hg(SCN) ₂	Asignación
2100 mf	2100 mf	2110 mf	2090 mf	2138 h	2136 h	ν _{CH}
2070 h	2070 h	2050 f	2070 h	2108 mf	2099 mf	
1975 h	1977 h	1970 f	1975 f	1976 mf	1963 mf	ν _{CO}
1958 mf	1957 mf	1938 f	1960 h		1895 h	
1855 mf	1870 mf	1863 mf	1898 mf	1884 mf	1867 mf	
	1623 d		1625 d			ν _{CC}
1597 f	1599 d	1600 m	1598 d	1601 f	1600 m	
	1580 d		1578 d			
	1512 f		1513 m			
1486 d				1482 m	1480 m	ν _{CH}
1467 f		1468 f				
1938h-1420h	1423mf-1415h	1438f-1420h	1423f-1410h	1443mf-1435h	1440 f	
1355 m	1342 d	1380 m	1380 m	1390 del		
1312 m		1312 m				ν _{CH}
	1297 d			1258 d		
	1253 d					
1238 d		1240 d				
1215 d	1218 m		1218 d	1215 m	1212 m	ν _{CH}
1170 d						
1153 m	1140 m	1155 d	1143 d	1150 m		
1115 d	1102 d	1118 del	1103 d			
1110 d	1087 d	1100 d	1093 del			ν _{CH}
1068 d		1068 d		1065 f	1060 m	
1040 d		1040 d		1040 d	1038 d	
1020d-1010h		1025-1015h		1008 d	1008 d	
	886 d		895 d			ν _{CH}
	868 m		867 del	870 d		
	842 mf		840 f ₂			
	780 m		805 d	790 m	770 d	
760 mf	767 f	760 f	777 d	753 f	750f-745h	ν _{CH}
728 f ₂	733 d	723 m	735 d			
	718 m		718 f ₂	693 mf	687 f	
647 d	645 d	647 d	645 d	633 d	630 d	ν _{CCC}
605 d	605 d	605 d	608 del	600 m		
587 f	587 f	587 f	589 m	578 mf	597 m	
530 d	553 d	530 d	570 m		545 m	ν _{HCO}
515f-505h	515f-508h	515-508h	520h-512h-508h	503 f	508 d	
	486 m				485 d	
460 f	460 fan	462 fan	460 m _{unch}	458 f	470 d	ν _{HCO} y/o ν _{HCO}
	445 d		448 m	448 f	453 mf	
437 d	435 d	436 d	435 d	427 m	433 f	
418 m	423 d	417 m	422 d		413 m	L(A)
	410 del		408 d			
362 d		362 d			368 d	
305 d	298 d	305 d	300 d	280 m	278 f	ν _{HCO}
245 h	240mf-237h	247 h	255-245f	247f-215f	245h-223mf	

TABLA XXXIII. ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(\text{NH})(\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3$ $\text{M} = \text{Mo, W}$ CON $\text{Hg}(\text{SCH})_2$

$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo}_2\text{Hg}(\text{SCH})_2$	$[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}_2\text{Hg}(\text{SCH})_2]$	$(\text{bipy})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{WHg}(\text{SCH})_2$	$[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W}_2\text{Hg}(\text{SCH})_2]$	Asignación
2050 wf	2100 f	2095 wf	2070 h	ν_{CN}
	2060 wf	2050 h	2070 f	
1982 wf	1980 wf		1975 f	ν_{CO}
1950 wf	1950 wf	1953 f	1935 f	
1900h-1887wf	1895h-1885wf	1868 wf	1900h-1885f	
1835h-1825wf	1840h-1837wf	1843 wf	1828 f	
	1621 d		1623 d	ν_{CC}
1593 m	1596 d	1593 m	1598 d	
	1577 d	1545 d	1575 d	
	1510 m		1512 m	
1463 f		1475h-1465wf		
1432f-1415h	1420f-1412h	1430 wf	1423f-1410h	
1353m	1337 d		1380 m	
1305 m	1298 d	1310 m	1318 d	
1270 d		1270 d		δ_{CH}
	1217 m			
1170 d		1175 d		
		1185 d		
1150 d	1140 f	1153 m	1138 d	
1112 d		1112 m		
1095 d		1085f-1080h		
1063 d		1085m		
1037 d		1038 d		
1015 d		1018 d		
1008 d		1005 d		
		993 m		ν_{CH}
		895 m		
		883 d		
820 m	868 m	850 d	868 d	
	842wf-825h	848 d	843 f	
		798 m		
760 wf	768 m	763wf-760h		
730 f		750f-743f		
	730 d	735 f	732 d	
	718 wf	725 m	718 f	
		697h-690wf		ν_{CCC}
645 d	643 d	645 dd	645 d	
605 m	608 d	610 dd		
585 f	593 h	590 wf	585 m	$\nu_{\text{NCO}} + \gamma \text{ "X-sens" } (\text{PPh}_3)$
	578 wf	565 f	570 m	
528d-515m-500d	522h-512f	525m-520f-510wf	515h-510m	$\nu_{\text{NCO}} \gamma/\alpha \delta_{\text{NCO}} + \text{"X-sens" } (\text{PPh}_3)$
		488 f		
		480 m		
465 f	453 f	455 d	457 m	
433d-428d	435d-422d	432f-425h	420 d	L(A)
415 d	405 d	408 f		
357 m				L(C)
300 m			300 d	
275f-265h	280m-270h	253 d	270h-256f	ν_{HgS}
240 m	239 m	230 m	240 m	

TABLA XXXIV. ESPECTROS ELECTRONICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS
 $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{CO})_4$ [Mn, Bi, Dy, Ph, H, Hg, Hg, Hg, Hg] con $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	A	ϵ	Low. ϵ	Asignación
$(\text{biav})(\text{CO})_3\text{Mn}\cdot\text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$1.01 \cdot 10^{-4}$	400	25000	0.2552	2532	3.40	$\text{M} \rightarrow \text{L}_{\text{NH}}$
			320	31250	0.8453	8386	3.92	$\text{d} \rightarrow \text{d} + \text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			285	35088	18341	18196	4.26	$\text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
$(\text{biav})(\text{CO})_3\text{Mn}\cdot\text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$5.32 \cdot 10^{-5}$	435	22988	0.1438	2703	3.43	$\text{M} \rightarrow \text{L}_{\text{NH}}$
			345	28985	0.2206	4145	3.62	$\text{d} \rightarrow \text{d} + \text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			295	33898	0.9712	18248	4.26	$\text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			287	34843	1.0231	19224	4.28	$\text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mn}\cdot\text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$8.80 \cdot 10^{-5}$	410	24390	0.2791	3169	3.50	$\text{M} \rightarrow \text{L}_{\text{NH}}$
			325	30769	0.3189	3622	3.56	$\text{d} \rightarrow \text{d} + \text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			295	33898	1.0446	11864	4.07	$\text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			272	36765	2.1292	24182	4.38	$\text{e}^*\text{L}_{\text{NH}} \rightarrow \text{e}^*\text{L}_{\text{NH}}$
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mn}\cdot\text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$7.51 \cdot 10^{-5}$	450	22222	0.2110	2810	3.45	$\text{M} \rightarrow \text{L}_{\text{NH}}$
			350	28571	0.2957	3939	3.59	$\text{d} \rightarrow \text{d} + \text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			292	34246	1.4228	18950	4.28	$\text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			273	36630	2.4780	33003	4.52	$\text{e}^*\text{L}_{\text{NH}} \rightarrow \text{e}^*\text{L}_{\text{NH}}$
$(\text{dmo})(\text{CO})_3\text{Mn}\cdot\text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$5.07 \cdot 10^{-5}$	370	27027	0.2871	5658	3.75	$\text{d} \rightarrow \text{d} + \text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			298	33557	0.9649	19018	4.28	$\text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			275	36364	1.6108	31750	4.50	$\text{e}^*\text{L}_{\text{NH}} \rightarrow \text{e}^*\text{L}_{\text{NH}}$
$(\text{dmo})(\text{CO})_3\text{Mn}\cdot\text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$4.85 \cdot 10^{-5}$	445	22472	0.1519	3133	3.50	$\text{M} \rightarrow \text{L}_{\text{NH}}$
			365	27397	0.3517	7255	3.86	$\text{d} \rightarrow \text{d} + \text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			300	33333	1.0551	21764	4.34	$\text{M} \rightarrow \text{e}^*\text{CO}$
			277	36101	1.7666	36440	4.56	$\text{e}^*\text{L}_{\text{NH}} \rightarrow \text{e}^*\text{L}_{\text{NH}}$

TABLA XXXV. ESPECTROS ELECTRONICOS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $(NN)(L)M(CO)_3$ Y $(PY)_3M(CO)_3$
 $[NN = \text{bipy, phen}; M = \text{Mo, W}; \text{CM} = \text{Hg}(\text{SCN})_2$

Compuesto	Disolvente	Concentración mol/litro	λ (nm)	ν (cm^{-1})	A	ϵ	log. ϵ	Asignación
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$4.75 \cdot 10^{-5}$	393	25445	0.1098	2312	3.36	$M \rightarrow L_{NN} + d \rightarrow d$
			297 h	33670	0.5844	12306	4.09	$M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
			283	35336	0.7912	16656	4.22	$M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$5.15 \cdot 10^{-5}$	403	24814	0.1503	2918	3.46	$M \rightarrow L_{NN} + d \rightarrow d$
			293 h	34130	0.6613	12841	4.11	$M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
			270	37037	1.4369	27900	4.44	$\pi L_{NN} \rightarrow \pi^* L_{NN}$
$(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{W} \cdot 1.5\text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$3.89 \cdot 10^{-5}$	460	21739	0.0571	1466	3.17	$M \rightarrow L_{NN}$
			395	25316	0.0601	1544	3.19	$M \rightarrow \pi^* \text{CO} + d \rightarrow d$
			300 h	33333	0.3757	9650	3.98	$M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
			280	35714	0.7112	18267	4.26	$M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
$(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$6.58 \cdot 10^{-5}$	450	22222	0.2404	3649	3.56	$M \rightarrow L_{NN}$
			343	29154	0.2885	4379	3.64	$M \rightarrow \pi^* \text{CO} + d \rightarrow d$
			293 h	34130	1.1703	17761	4.25	$M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
			271	36900	2.4208	36738	4.56	$\pi L_{NN} \rightarrow \pi^* L_{NN}$
$[(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2 \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$6.05 \cdot 10^{-5}$	453	22075	0.2725	4505	3.65	$M \rightarrow L_{NN}$
			380	26316	0.3286	5432	3.73	$M \rightarrow \pi^* \text{CO} + d \rightarrow d$
			285	35088	1.6593	27427	4.44	$M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
$[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Mo}]_2 \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$4.08 \cdot 10^{-5}$	445	22472	0.1804	4419	3.64	$M \rightarrow L_{NN}$
			395	25316	0.2044	5009	3.70	$M \rightarrow \pi^* \text{CO} + d \rightarrow d$
			293 h	34130	0.7816	19151	4.28	$M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
			270	37037	1.3587	33294	4.52	$\pi L_{NN} \rightarrow \pi^* L_{NN}$
$[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W}]_2 \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMFA	$3.82 \cdot 10^{-5}$	450	22222	0.2885	7552	3.87	$M \rightarrow L_{NN}$
			350	28571	0.4328	11330	4.05	$M \rightarrow \pi^* \text{CO} + d \rightarrow d$
			295	33898	1.3948	36513	4.56	$M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
			270	37037	3.0621	80159	4.90	$\pi L_{NN} \rightarrow \pi^* L_{NN}$
$(\text{py})(\text{CO})_3\text{Mo} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$	DMSO	$4.79 \cdot 10^{-4}$	384	26042	0.6380	1331	3.12	$d \rightarrow d + \pi L_{py}$
			320	31250	3.1262	6521	3.81	$d \rightarrow d + M \rightarrow \pi^* \text{CO}$
			262	38169	4.3131	8997	3.95	$\pi L_{py} \rightarrow \pi^* L_{py}$

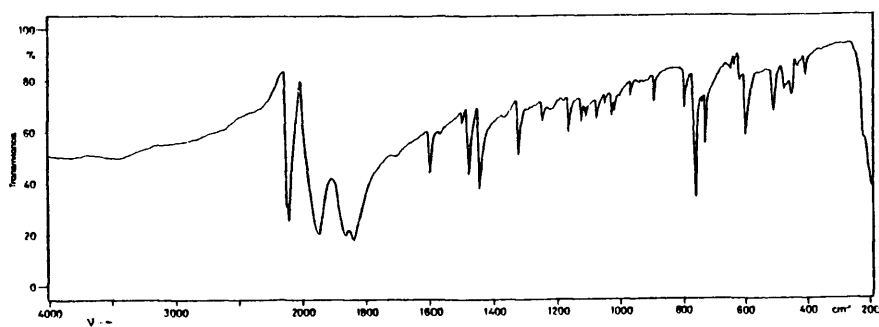


Fig. 75. Espectro IR del complejo $(bipy)(CO)_3MoHg(SCN)_2$.

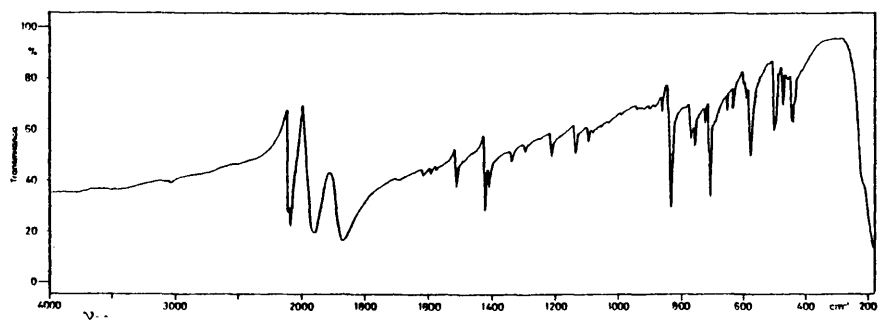


Fig. 76. Espectro IR del complejo $(phen)(CO)_3MoHg(SCN)_2$.

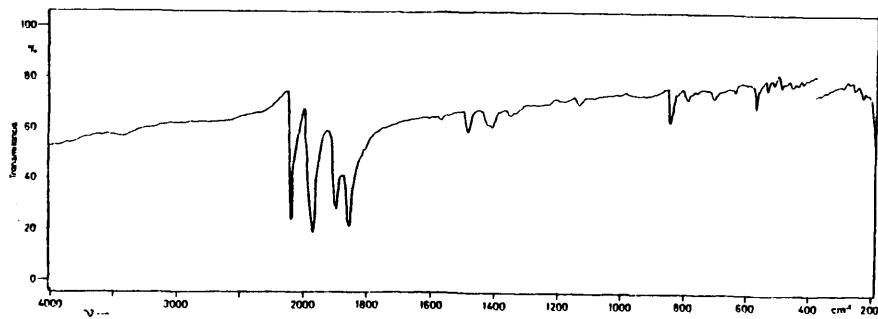


Fig. 77. Espectro IR del complejo $(dmp)(CO)_3MoHg(SCN)_2$.

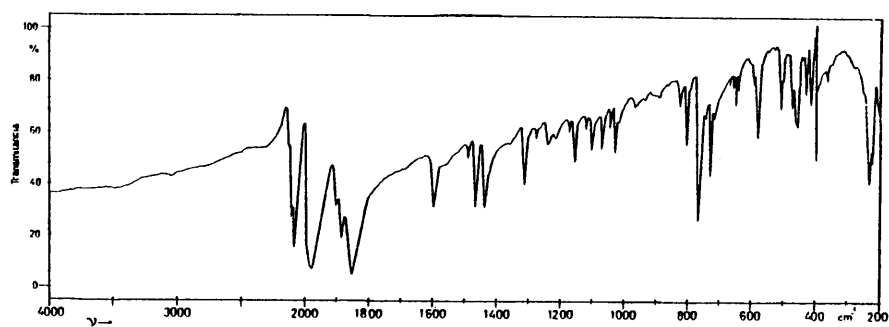


Fig. 78. Espectro IR del complejo (bipy)(CO)₃WHg(SCN)₂.

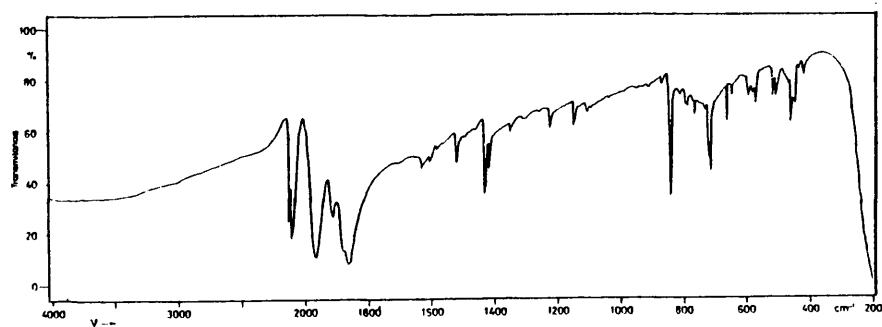


Fig. 79. Espectro IR del complejo (phen)(CO)₃WHg(SCN)₂.

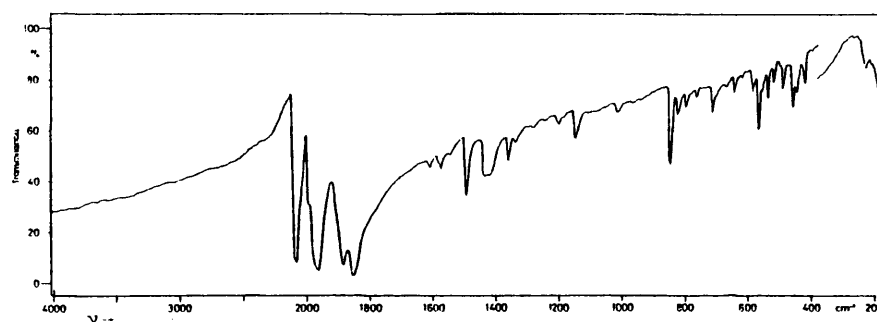


Fig. 80. Espectro IR del complejo (dmp)(CO)₃WHg(SCN)₂.

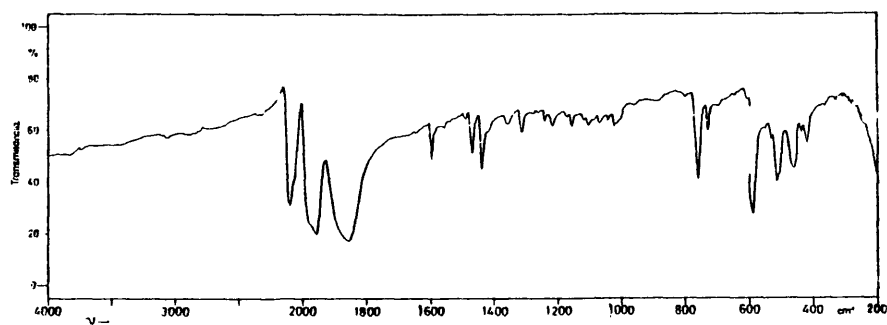


Fig. 81. Espectro IR del complejo $(bipy)(CO)_3MoHg(SCN)_2$.

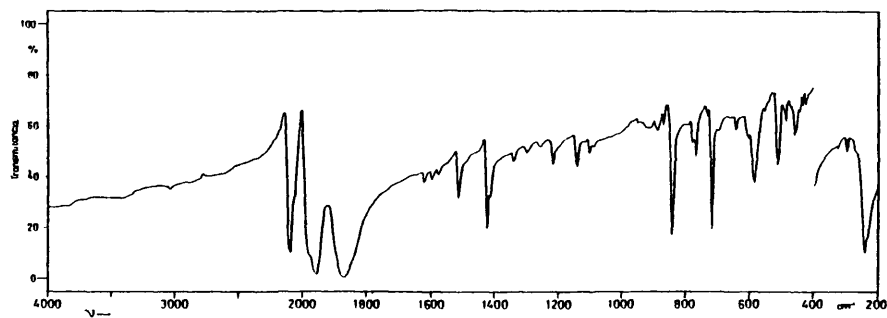


Fig. 82. Espectro IR del complejo $(phen)(CO)_3MoHg(SCN)_2$.

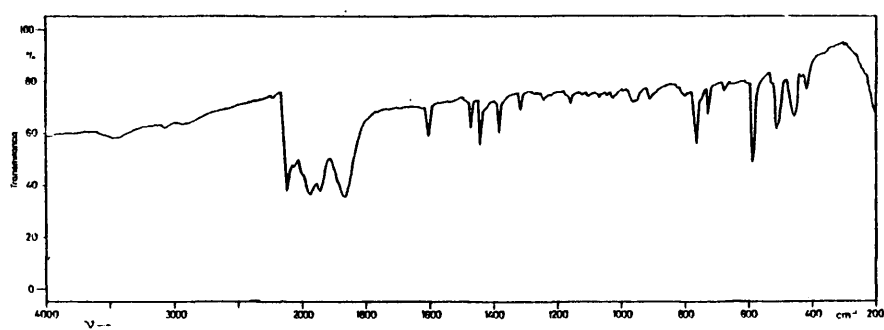


Fig. 83. Espectro IR del complejo $(bipy)(CO)_3^{199}Hg(SCN)_2 \cdot 0.5Hg(SCN)_2$.

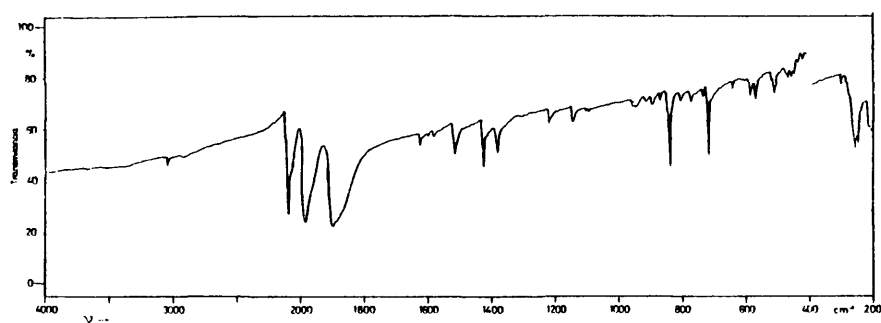


Fig. 84. Espectro IR del complejo $(phen)(CO)_3^{199}Hg(SCN)_2$.

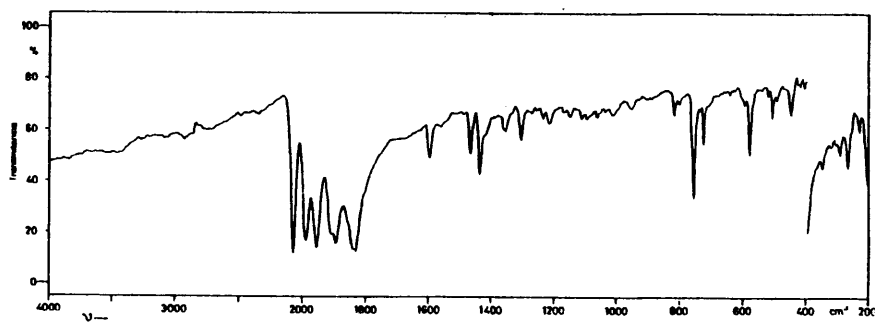


Fig. 85. Espectro IR del complejo $[(bipy)(CO)_3Mo]_2Hg(SCN)_2$.

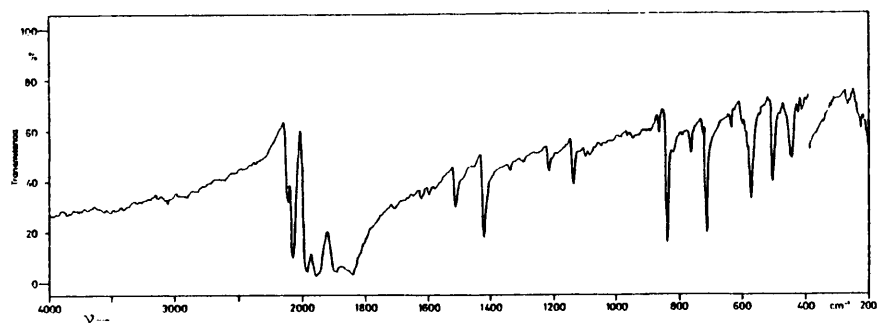


Fig. 86. Espectro IR del complejo $[(phen)(CO)_3Mo]_2Hg(SCN)_2$.

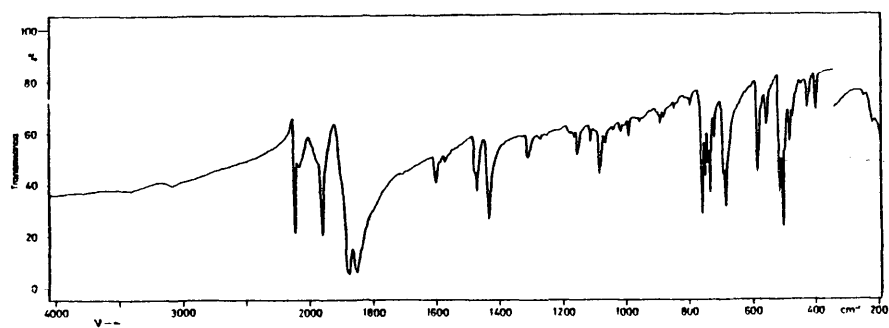


Fig. 87. Espectro IR del complejo $(bipy)(PPh_3)(CO)_3W.Hg(SCN)_2$.

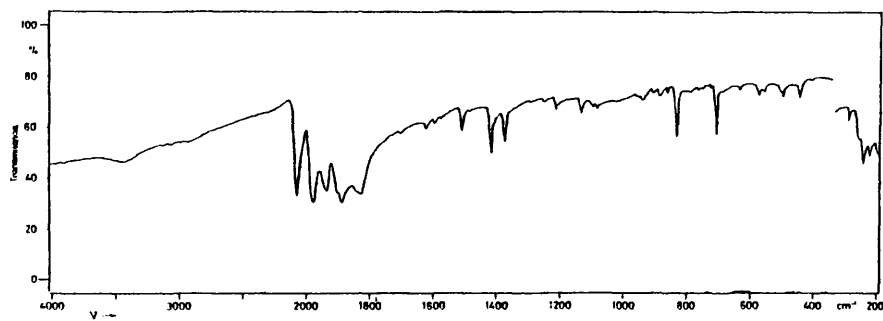


Fig. 88. Espectro IR del complejo $[(phen)(CO)_3W]_2Hg(SCN)_2$.

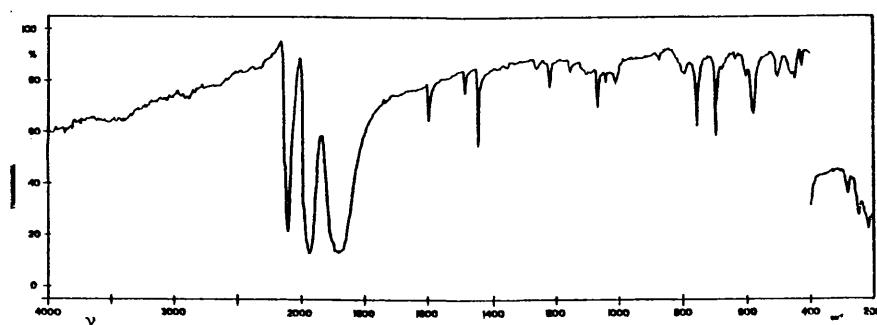


Fig. 89. Espectro IR del complejo $(py)(CO)_3MoHg(SCN)_2$.

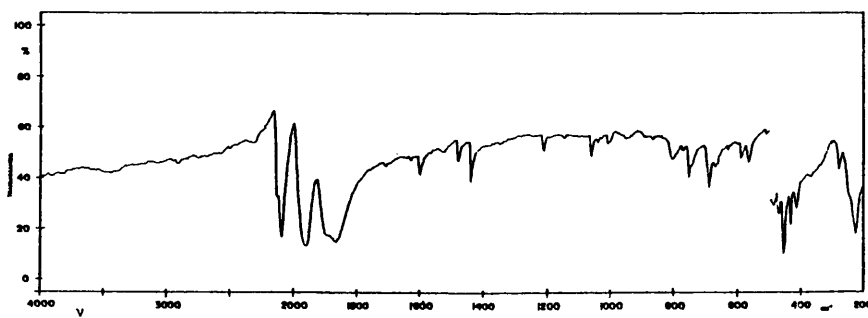


Fig. 90. Espectro IR del complejo $(py)(CO)_3WHg(SCN)_2$.

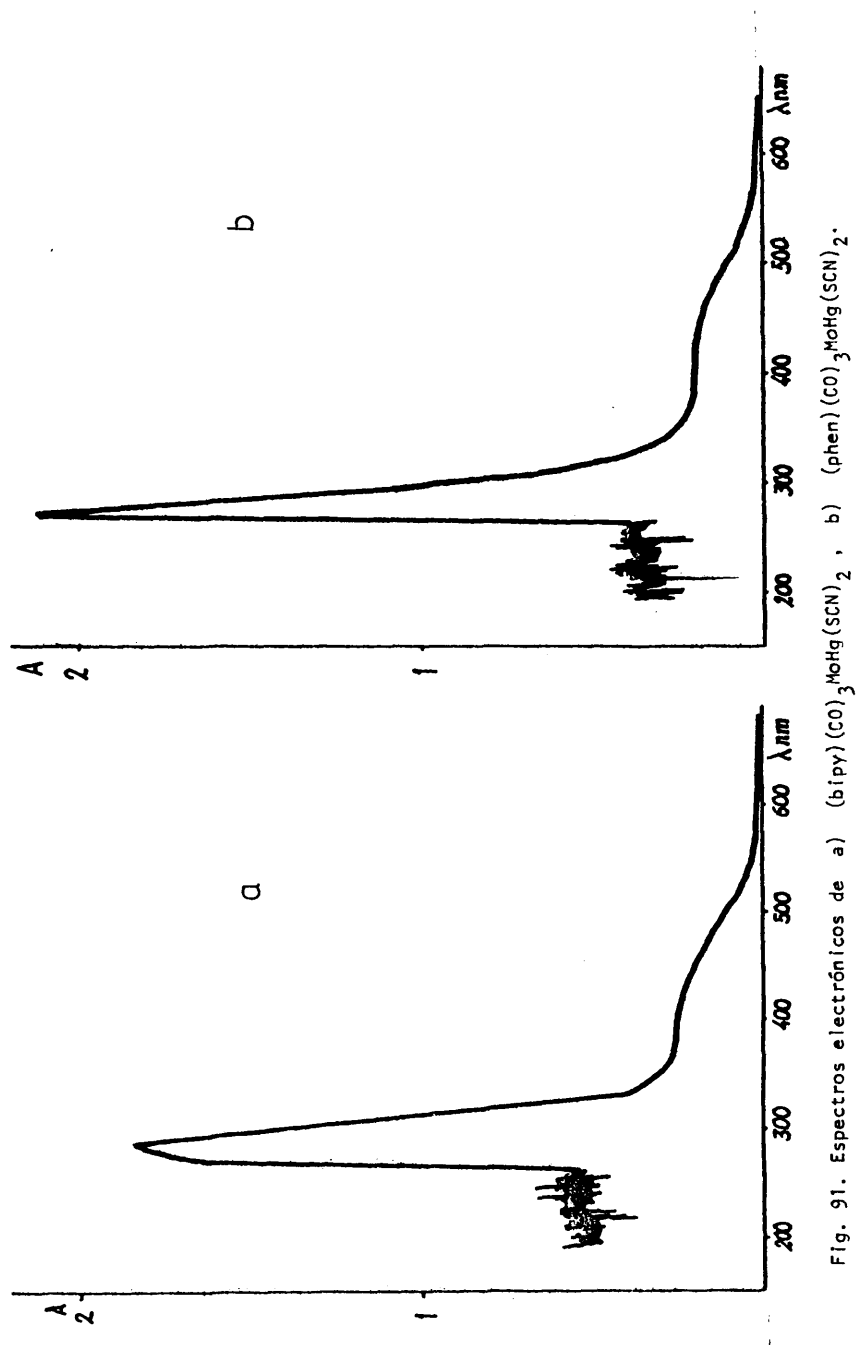


Fig. 91. Espectros electrónicos de a) $(\text{bipy})(\text{Co})(\text{SCN})_3$, b) $(\text{phen})(\text{Co})(\text{SCN})_3$.

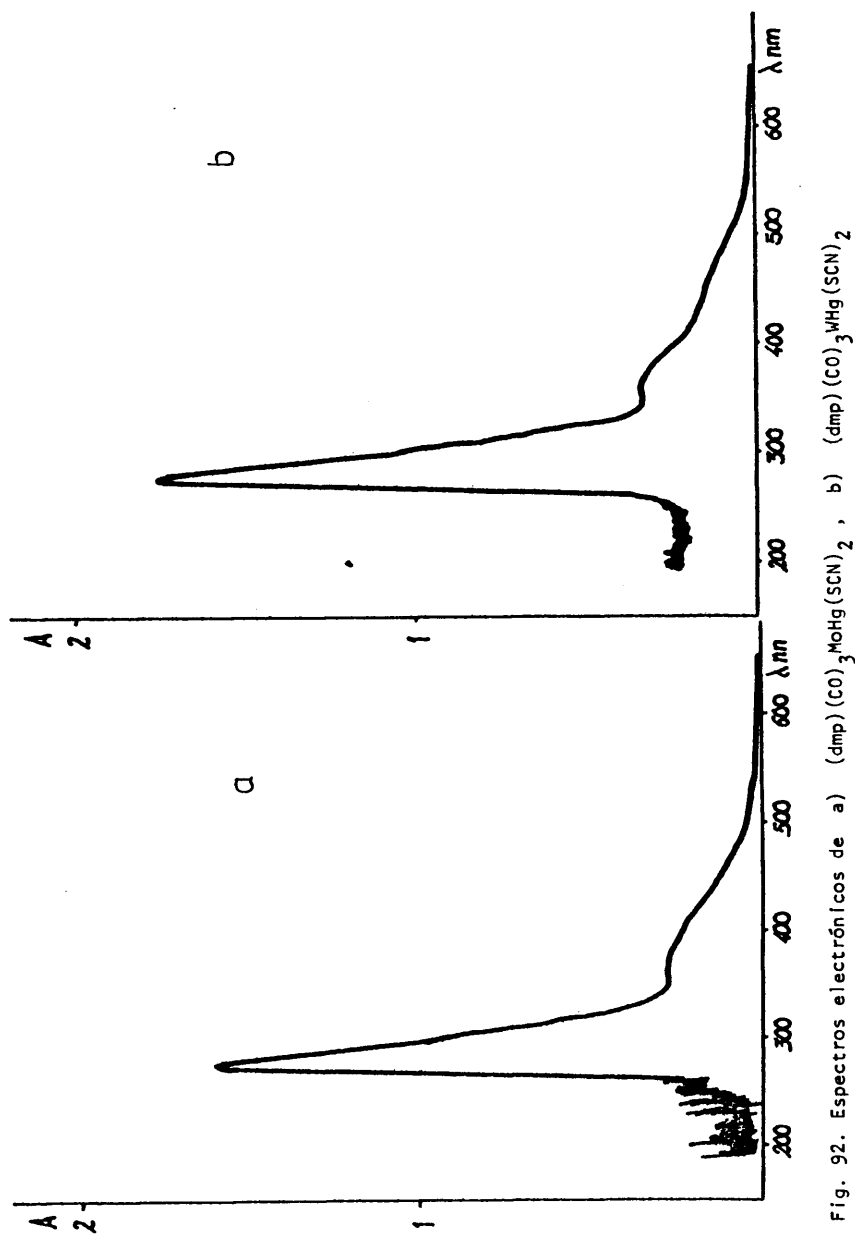


Fig. 92. Espectros electrónicos de a) $(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{MoHg}(\text{SCN})_2$, b) $(\text{dmp})(\text{CO})_3\text{WHg}(\text{SCN})_2$

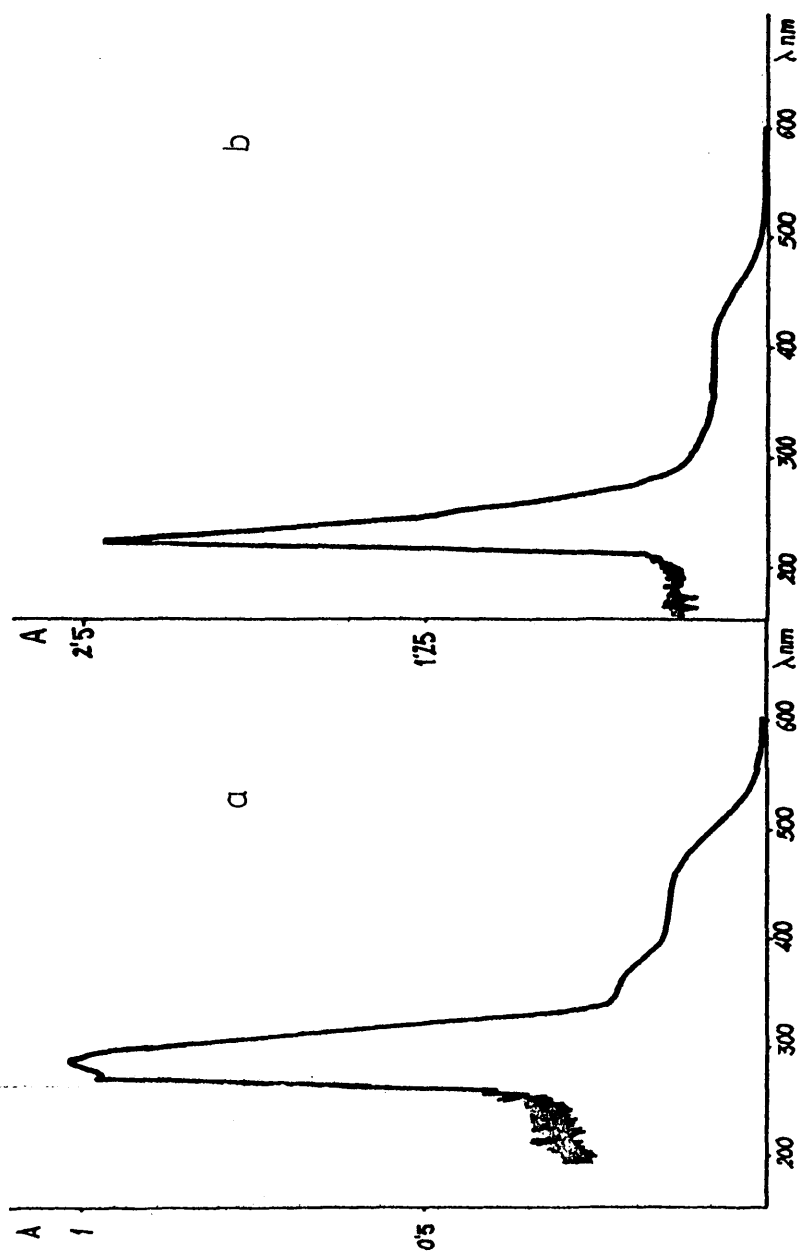


Fig. 93. Espectros electrónicos de a) $(bipy)(CO)_3Hg(SCN)_2$, b) $(phen)(CO)_3Hg(SCN)_2$.

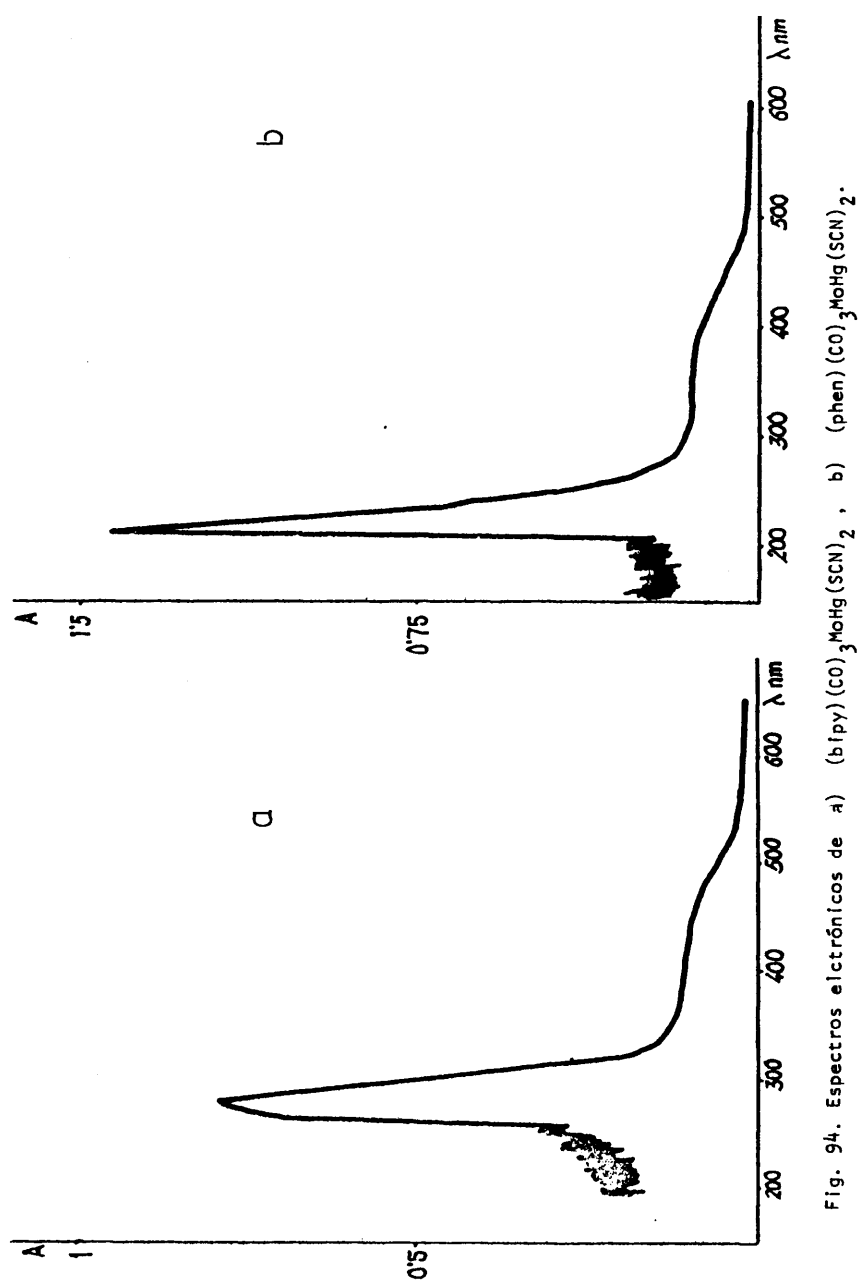


Fig. 94. Espectros electrónicos de a) $(bipy)(Co)_3MoHg(SCN)_2$, b) $(phen)(Co)_3MoHg(SCN)_2$.

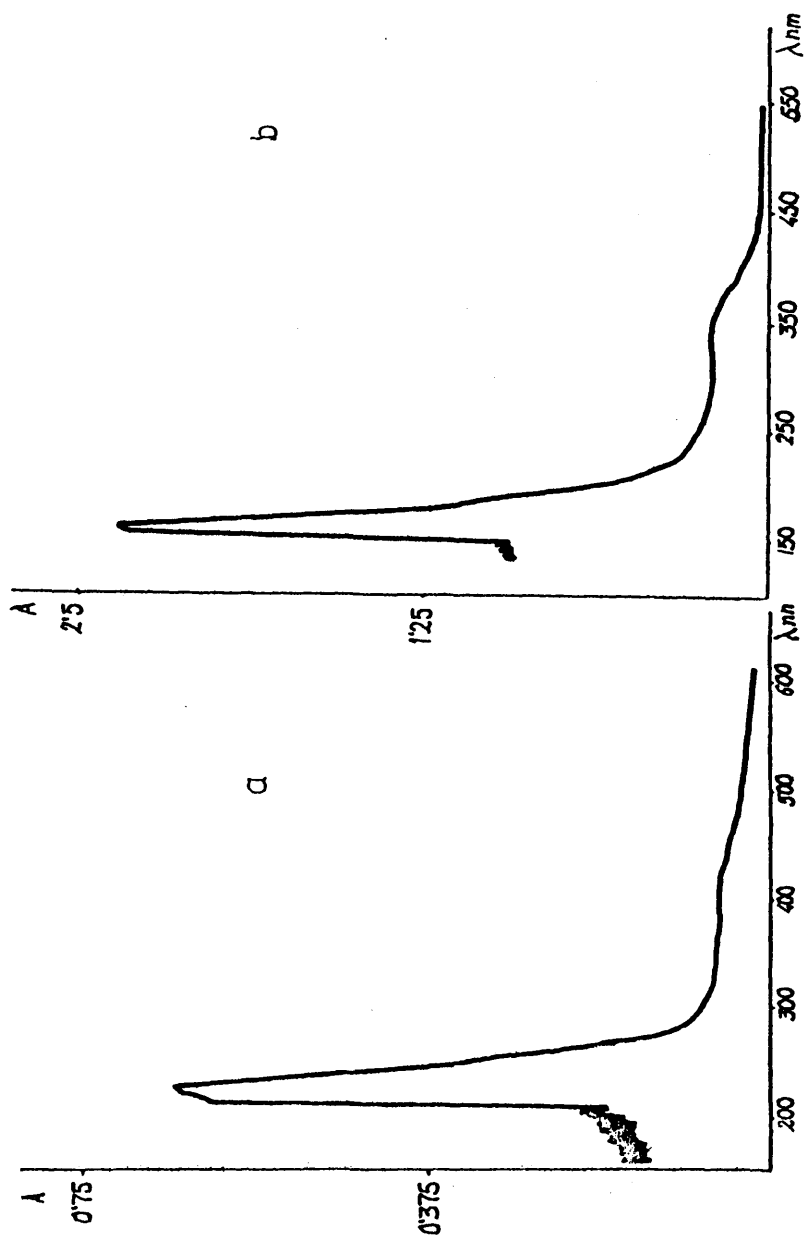


Fig. 95. Espectros electrónicos de a) $(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 0.5\text{Hg}(\text{SCN})_2$, b) $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Hg}(\text{SCN})_2$

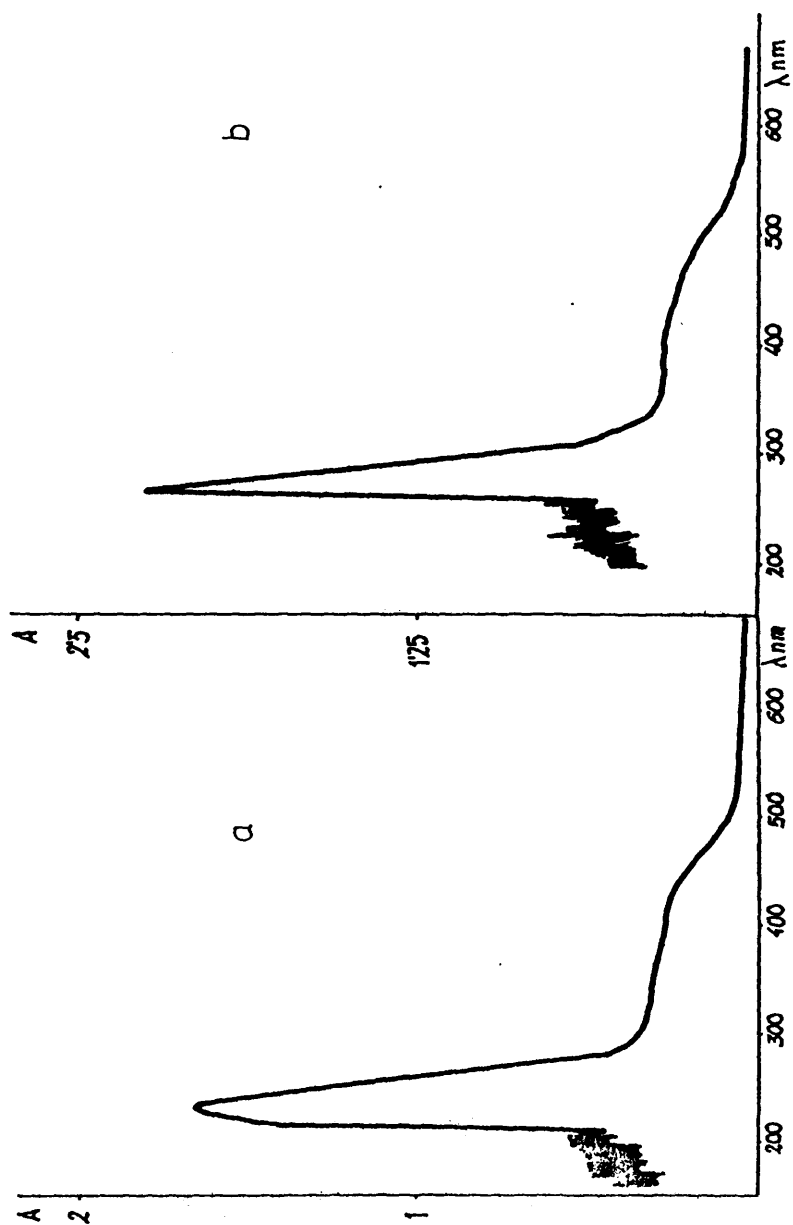


Fig. 96. Espectros electrónicos de a) $[\text{Mo}(\text{bipy})(\text{CO})_3]_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$, b) $[\text{Mo}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

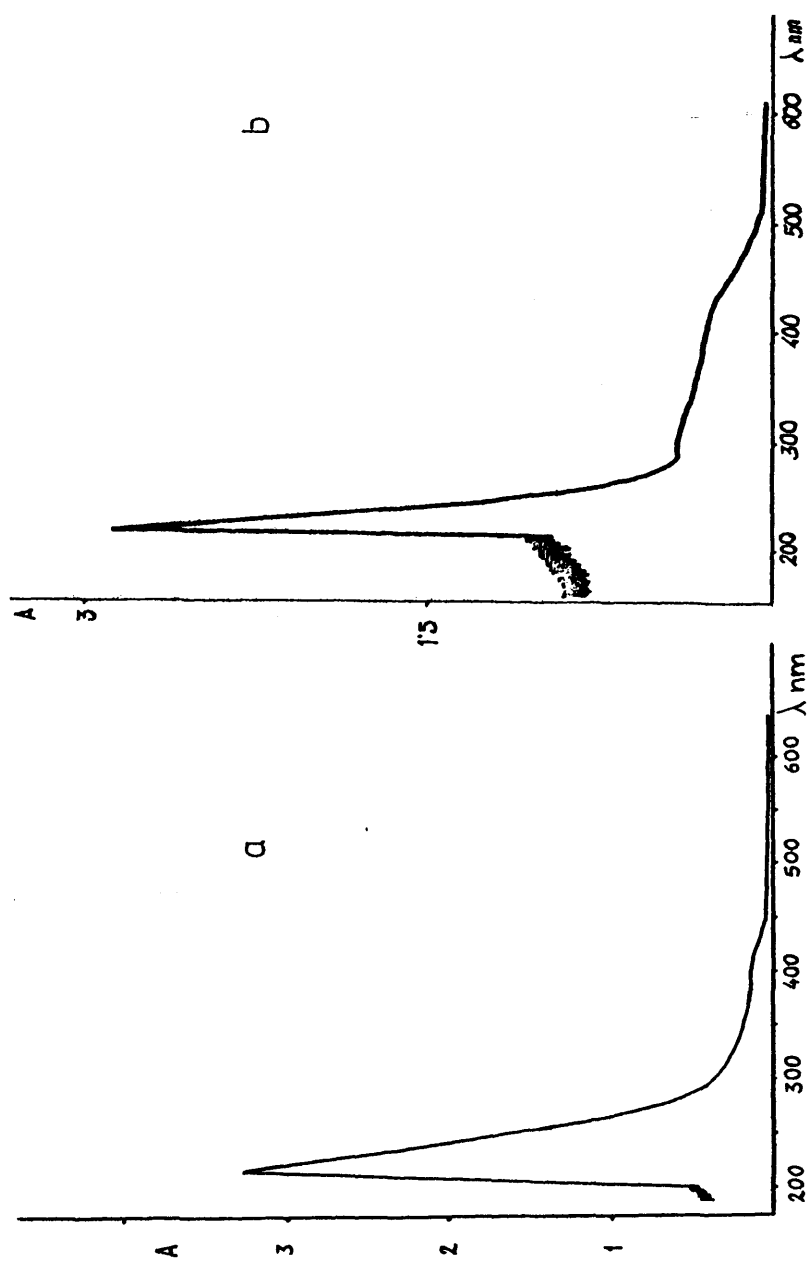


Fig. 97. Espectros electrónicos de a) $(\text{bipy})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{W}(\text{SCN})_2$, b) $(\text{phen})(\text{CO})_3\text{W}(\text{SCN})_2$.

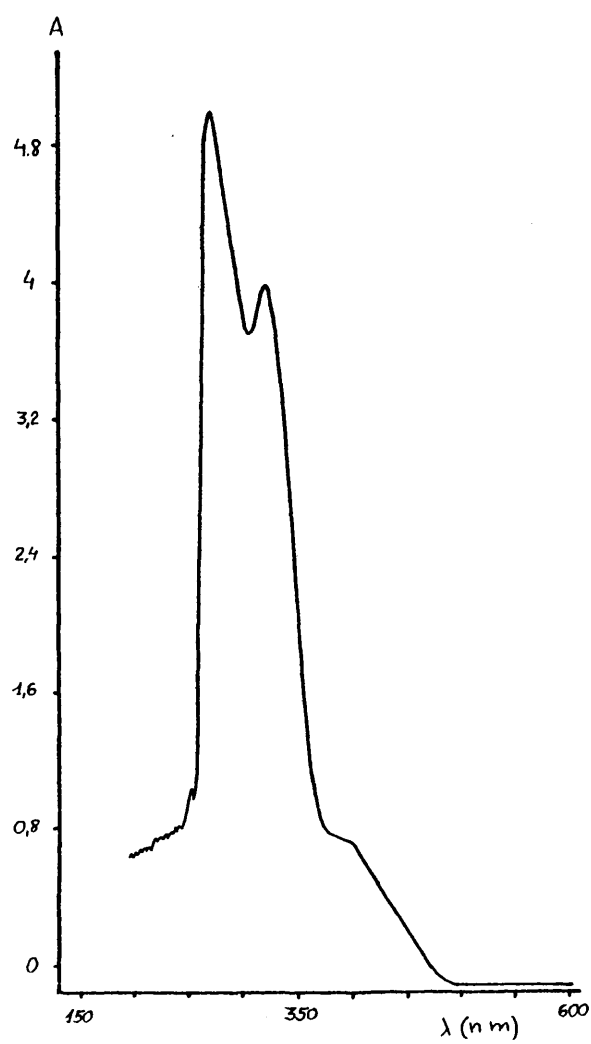


Fig. 98. Espectro electrónico del complejo $(py)(CO)_3MoHg(SCN)_2$.

IV.3.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

CONSIDERACIONES GENERALES.-

El comportamiento del tiocianato de mercurio frente a carbonilos de metales de transición ha sido investigado en muy pocas ocasiones, contrariamente a lo observado para los haluros y cianuros de mercurio.

La capacidad aceptora de los derivados HgX_2 , debe estar determinada por el caracter más o menos polar del enlace Hg-X. Un incremento en el caracter covalente, implica una disminución en la afinidad electrónica de los orbitales vacantes del metal, con lo que disminuye también la tendencia a aumentar el número de coordinación del mismo.

Según Jones (102) y Lewis (103) el enlace Hg-C en el $Hg(CN)_2$ y Hg-S en el $Hg(SCN)_2$ son fuertemente covalentes; sin embargo, cálculos realizados sobre electronegatividades de grupos con enlaces múltiples (104), conducen a valores de 3,84 para el grupo CN y 3,91 para el grupo SCN, lo cual debería justificar un mayor caracter aceptor en el tiocianato mercuríco.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que la naturaleza de la interacción blando-blando en el enlace Hg-S, según la clasificación de Chatt, Arhland y Davies (105), debe ser mayor que la Hg-C del cianoderivado, lo cual debe o puede contribuir a una menor tendencia a la ruptura de dichos enlaces en las reacciones de ambos con los carbonilos metálicos.

REACCIONES DE LOS $NNM(CO)_4$ CON $Hg(SCN)_2$

CONSIDERACIONES GENERALES

Se ha puesto de manifiesto desde el principio un comportamiento diferente en las reacciones de los tetracarbonilocomplejos con $Hg(SCN)_2$.

Independientemente del átomo metálico central (Mo ó W) y del ligando NN-dador (bipy, phen ó dmp) todos ellos conducen, en periodos de reacción no

muy largos, a nuevos productos, que, en base a sus datos analíticos (Tabla XXV) responden a una formulación del tipo $\text{NN}(\text{CO})_3\text{M.Hg}(\text{SCN})_2$.

Según se describe en la parte experimental, todas las reacciones se han llevado a cabo en acetona y bajo nitrógeno, en una proporción molar 1:1 y 1:2.

La adición del $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ a la suspensión del tetracarbonilocomplejo, conduce a la disolución del mismo y con el tiempo, tiene lugar la aparición de precipitados naranjas, a la vez que se observa evolución de CO.

Los sólidos obtenidos presentan una gran inestabilidad a la luz que se manifiesta en un cambio en el color desde tonos naranjas a marrón oscuro, según el tiempo de exposición; por esta razón los productos se guardan en recipientes, protegidos de la misma.

Los compuestos son también ligeramente inestables al aire y la permanencia en contacto con disolventes polares favorece su descomposición, con liberación de Hg metálico.

Son insolubles en la mayor parte de los disolventes habituales, con excepción de DMFA y DMSO. No obstante, las disoluciones obtenidas en ellos, manifiestan una rápida evolución en el color al cabo del tiempo.

Las medidas de conductividad molar, tomadas en soluciones recientes de DMFA (Tabla XXVI) justifican el carácter neutro de los compuestos aislados.

Espectros IR.

Los espectros IR de los compuestos se han tomado en pastillas de KBr, en la región de $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ para todos los casos y en emulsión de Nujol, en la zona de $400\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ para alguno de ellos. (Figs 75 - 80).

Como en casos anteriores ya comentados, se han asignado las bandas más características debidas a la presencia de los ligandos CO y NN, así como las debidas al sustrato ácido $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. En la Tabla XXXI se recogen los valo-

res de las frecuencias de las bandas fundamentales junto con sus asignaciones.

Las bandas debidas al grupo CO enlazado al metal aparecen en los intervalos de $2000-1800\text{ cm}^{-1}$ para las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ y de $700-350\text{ cm}^{-1}$ para las vibraciones de tensión y deformación $\nu(\text{MCO})$ y $\delta(\text{MCO})$ (28, 51, 88).

En la región de tensión $\nu(\text{CO})$, se observan tres bandas en lugar de las cuatro características de los tetracarbonilocomplejos de partida. Dichas bandas aparecen en el intervalo de $1940-1835\text{ cm}^{-1}$, también notablemente modificadas respecto al de los carbonilocomplejos de partida. Estas variaciones pueden atribuirse tanto a cambios en la estereoquímica de los complejos y efectos de los sustituyentes, como a modificaciones en el estado formal de oxidación del átomo central. La aparición de tres bandas en esta región ha sido también observada en otros tricarbonilocomplejos heptacoordinados.

Por analogía con los tricarbonilocomplejos heptacoordinados obtenidos con HgX_2 , como en el caso particular del $\text{bipy}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{HgCl})(\text{Cl})$ en el que se ha determinado la existencia de enlaces Mo-HgCl y Mo-Cl , se puede considerar una situación semejante para los complejos con tiocianato mercuríco aquí obtenidos.

El resto de las bandas atribuidas a las vibraciones de los enlaces M-CO así como a las vibraciones de los ligandos (80, 57, 58) se han asignado con los mismos criterios comentados para los complejos obtenidos con haluros de mercurio (Apartado III).

Finalmente, se ha hecho una asignación de las bandas atribuidas a los enlaces presentes en el $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{SCN})$ y $\nu(\text{HgS})$, que aparecen en este a 2116 f , 722 m , 459 m y 306 cm^{-1} respectivamente. (106)

Los complejos obtenidos muestran dos bandas, en el intervalo de $2080-2100\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$. El desdoblamiento de las mismas, puede ser debido tanto a diferentes formas de la coordinación del ligando SCN (a metales distintos ó a un mismo metal de formas diferentes); como a la presencia de grupos SCN puentes o terminales ó a efectos de estado sólido.

Los valores obtenidos para las tensiones $\nu(\text{CN})$ en estos complejos parecen ser demasiado bajos para ser atribuidos a la presencia de grupos SCN puente.

Los compuestos $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{A Ph}_3, \text{SbPh}_3$ ó PPh_3), presentan dos valores de tensión $\nu(\text{CN})$, debidos a la presencia de grupos puente y terminales. Los valores de las frecuencias $\nu(\text{CN})$ puente se atribuyen a las bandas que aparecen a 2126, 2170 y 2121 cm^{-1} mientras que los debidos a los grupos terminales se dan a 2078, 2090 y 2084 cm^{-1} respectivamente. Los complejos $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{DIARSINA}$ exhiben una sola banda a 2100 cm^{-1} que se atribuye a la presencia de grupos SCN terminales (55,56).

Por otra parte, complejos con enlace M-HgSCN , como $(\pi\text{-Cp})(\text{CO})_3\text{MHgSCN}$ presentan valores de tensiones $\nu(\text{CN})$ a 2031, 2111 y 2127 cm^{-1} para $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ó Fe respectivamente. (107)

Aunque la posibilidad de la existencia de grupos puente parece ser eliminada de forma evidente, no se puede afirmar categóricamente la existencia de dos grupos tiocianato unidos a metales diferentes.

Según la literatura, la región donde el enlace CS absorbe, constituye el criterio prioritario para determinar el tipo de coordinación del grupo tiocianato, es decir N ó S unido al metal.

Sin embargo, dicha región es demasiado compleja dado la aparición de bandas características de los ligandos coordinados. No obstante, la banda que aparece en el intervalo de 790-805 cm^{-1} puede ser tentativamente asignada a la vibración de tensión νCS , atribuida a la existencia de enlaces Mo-NCS (93).

Las vibraciones de tensión metal-azufre, $\nu(\text{HgS})$, aparecen en el rango de 298-205 cm^{-1} para complejos de metal de transición de la primera serie. En este mismo intervalo se han registrado dichas frecuencias para complejos con enlaces Mo-Hg-SCN y W-Hg-SCN a los que se atribuyen los valores de 258 y 260 cm^{-1} respectivamente. Las bandas que aparecen aproximadamente a 240 cm^{-1} observadas en nuestros complejos, se atribuyen a la tensión $\nu(\text{HgS})$, aunque también en esta zona pueden aparecer otras bandas de los ligandos activadas por

efecto de coordinación.

En función del conjunto de datos antes comentado, puede considerarse que los tetracarbonilocomplejos de Mo y W reaccionan con $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ a través de un proceso de eliminación oxidativa que da lugar a los compuestos $\text{NN}(\text{CO})_3\text{M}(\text{HgX})(\text{X})$ según el esquema de reacción siguiente :



Espectros Electrónicos.

En las Figs 91-93 se muestran los espectros de absorción electrónica de los nuevos productos $\text{NN}(\text{CO})_3\text{MHg}(\text{SCN})(\text{SCN})$ tomados en disoluciones recientes de DMFA en la región de 900-300 nm.

Los datos numéricos correspondientes a las bandas, junto con sus coeficientes de absortividad molar, se recogen en la Tabla XXXIV

Los criterios de asignación son análogos a los ya comentados en los apartados II y III.

Los espectros de todos los derivados muestran cuatro bandas en el intervalo de 450-270 nm. La forma y posición de las mismas es semejante a la observada para las especies análogas, preparadas a partir de los mismos productos de partida y HgCl_2 (Tabla XXV). Ello parece confirmar la equivalencia existente en el entorno del átomo metálico de los complejos obtenidos por reacciones de los $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$ con HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

REACCIONES DE LOS $(\text{NN})(\text{Py})\text{M}(\text{CO})_3$ CON $\text{Hg}(\text{SCN})_2$

CONSIDERACIONES GENERALES.

El $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ presenta una mayor reactividad frente a los tricarbonilocom-

plejos $(NN)(py)M(CO)_3$ ($NN = bipy, phen; M = Mo, W$) que la observada para el $Hg(CN)_2$ en las mismas reacciones.

Ello se refleja en la formación de nuevos productos, en todos los casos - ensayados, independientemente de los ligandos presentes ($bipy$ ó $phen$) y del átomo metálico (Mo ó W). Dichos productos se obtienen en tiempos de reacción - relativamente cortos, que oscilan entre 5 min. y 7 horas para los derivados de $bipy$ y de $phen$ respectivamente.

Según se describe en la parte experimental, todas las reacciones se han - llevado a cabo en acetona, bajo nitrógeno y ausencia de luz.

La adición de $Hg(SCN)_2$ en proporción 1:1 a suspensiones de los complejos tricarbónicos, conduce a la disolución inmediata de los mismos y a la apari - ción posterior, de precipitados naranjas. En ningún momento se observa despres - timiento de CO .

Los sólidos obtenidos presentan una gran inestabilidad a la luz y su des - composición fotoquímica se manifiesta en un cambio de color, en función del tiempo de exposición.

Los compuestos son ligeramente inestables al aire y en disolventes pola - res, descomponen con liberación de Hg metálico. Son insolubles en los disol - ventos habituales y sólo en DMFA y DMSO se pueden obtener disoluciones que tam - bién manifiestan una evolución de su color con el transcurso del tiempo.

Las medidas de conductividad molar (Tabla XXX), tomadas en disoluciones re - cientes de DMFA, indican un carácter no electrolítico para los nuevos compuestos.

Los análisis elementales de C, H y N de los compuestos obtenidos (Tabla XXVII) están de acuerdo con una formulación del tipo $(NN)(CO)_3M.nHg(SCN)_2$ ($n = 1; 1,5$). Ello implica que, en todos los casos, la reacción transcurre con - eliminación del ligando piridina de los complejos iniciales.

Espectros IR.

Se han tomado los espectros IR de los sólidos en pastilla de KBr en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$ y en emulsión de Nujol en la zona de $400-200\text{ cm}^{-1}$.

En la Tabla XXXII se recogen los valores de las frecuencias a las que aparecen las bandas fundamentales debidas a los ligandos presentes. CO y NN, así como los más característicos atribuidos al $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Los criterios para las asignaciones de los mismos ya han sido comentados en el apartado anterior.

En la región de tensión $\nu(\text{CO})$, se observan tres bandas en el intervalo $1977-1855\text{ cm}^{-1}$, que se encuentran muy desplazadas hacia valores de frecuencia más altos respecto al valor que presentan en los complejos tricarbónicos de partida. ($\Delta\nu\text{CO} = 70-80\text{ cm}^{-1}$). Ello puede ser atribuido a la variación en la densidad electrónica del átomo metálico por la presencia de nuevos enlaces M-Hg. Los valores de dichas frecuencias, así como los correspondientes a las vibraciones de los enlaces M-CO, no son análogos a los observados en los productos obtenidos a partir de los $(\text{NN})\text{M}(\text{CO})_4$ ya comentados, por lo que, a pesar de encontrarse formulaciones equivalentes, son de esperar situaciones distintas en los sólidos.

Dos bandas, que aparecen en los cuatro complejos, en el intervalo $2100-2050\text{ cm}^{-1}$, se asignan a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$. Este desdoblamiento de banda puede ser atribuido a la presencia de dos clases de grupos SCN (coordinados a metales distintos ó isómeros de un mismo metal) ó a efectos de estado sólido, ya que la posibilidad de grupos puente es prácticamente eliminada de acuerdo con el valor al que aparecen dichas frecuencias.

La asignación de las vibraciones de tensión $\nu(\text{CS})$ resulta demasiado arriesgada por la complejidad que presenta la región característica en donde aparece, en la cual se observan fuertes bandas de los anillos piridínicos ($800-700\text{ cm}^{-1}$).

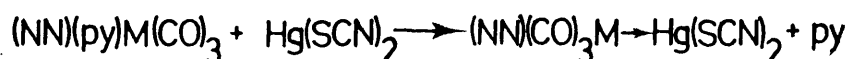
Las bandas a $240-250\text{ cm}^{-1}$ se asignan, tentativamente, a las vibraciones de tensión $\nu(\text{Hg-S})$ de acuerdo con el intervalo de aparición de las mismas para los complejos con enlaces Mo-Hg-SCN y W-Hg-SCN, en los que se atribuye los

valores de 258 y 260 cm^{-1} , respectivamente (107).

De acuerdo con las modificaciones encontradas en las vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{HgS})$ respecto a los valores que presenta el $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ libre, es de esperar la existencia de interacciones del tipo $\text{M} \rightarrow \text{Hg}(\text{SCN})_2$ en los compuestos.

El espectro IR de los complejos no muestra bandas que puedan ser atribuidas al ligando piridina en ninguna de sus regiones más características; hecho que puede ser comprobado por comparación con los espectros IR de los compuestos de partida.

De acuerdo con los anteriores comentarios, las reacciones que tienen lugar se pueden recoger bajo el siguiente esquema :



REACCIONES DE $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3$ CON $\text{Hg}(\text{SCN})_2$

CONSIDERACIONES GENERALES

Los complejos $(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{NN} = \text{bipy}, \text{phen}$) reaccionan con $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ dando lugar a dos nuevos tipos de compuestos, que de acuerdo con sus datos analíticos (Tabla XXVIII) se formulan como
 $|(\text{NN})(\text{CO})_3\text{M}|_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ($\text{NN} = \text{bipy}, \text{phen}$; $\text{M} = \text{Mo}$) ($\text{NN} = \text{phen}$; $\text{M} = \text{W}$) (I) y
 $(\text{NN})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{MHg}(\text{SCN})_2$ ($\text{NN} = \text{bipy}$; $\text{M} = \text{W}$) (II).

Los compuestos de tipo (I), que se forman a través de eliminación del ligando PPh_3 del compuesto inicial, presentan una relación molar 2 de $(\text{NN})(\text{CO})_3\text{M}$ por 1 mol de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, hecho que ya había sido encontrado por nosotros, en varias ocasiones, en las reacciones con $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

El compuesto de tipo (II) presenta una formulación análoga a la de las-

especies obtenidas por reacción de los tricarbonilocomplejos
 $(NN)(PPh_3)M(CO)_3$ con $Hg(CN)_2$.

Sin embargo, las reacciones de los tricarbonilocomplejos mencionados con $Hg(SCN)_2$, transcurren en periodos de tiempo mucho menores (5 min.-6 horas) - que los necesarios para las mismas reacciones con $Hg(CN)_2$ (8-24 horas). La - otra diferencia apreciable en el comportamiento de ambos aceptores frente a - los tricarbonilfosfinacomplejos, se ha reflejado en la obtención y posible - aislamiento de nuevas especies de Mo y W con $Hg(SCN)_2$, mientras que con cianu - ro mercurico, sólo se aislan para los complejos de Mo.

Los productos (I) y (II) se han preparado, según se describe en la par - te experimental, por tratamiento de los tricarbonilfosfinacomplejos - $(NN)(PPh_3)M(CO)_3$ con $Hg(SCN)_2$ bajo atmósfera de N_2 , ausencia de luz y acetona como medio de reacción.

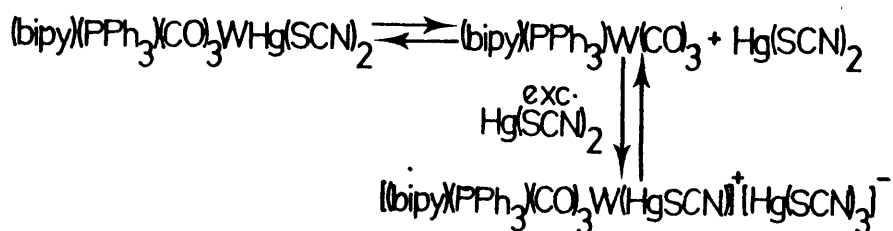
Los nuevos compuestos presentan una alta sensibilidad a la luz, que se - manifiesta en una evolución progresiva del color naranja al marrón oscuro, en función del tiempo de exposición.

Son insolubles en los disolventes habituales, con excepción de DMFA y - DMSO. Las disoluciones de los compuestos (I) en DMFA experimentan una evolu - ción de color con el tiempo. Sus datos de conductividad molar, tomados en di - soluciones recientes (Tabla XXX), están de acuerdo con el caracter no elec - trolito de las especies formadas.

El compuesto tipo (II) experimenta una reacción de disociación en diso - lución de DMFA. La adición del disolvente al sólido naranja da lugar a una di - solución inmediata del mismo, de color violeta, cuyo espectro UV-visible per - mite determinar la existencia de producto de partida en la misma. La adición - posterior de un exceso de pseudohaluro mercurico, da lugar a una evolución, - del color de la disolución, de violeta a amarillo-naranja. La medida de con - ductividad molar de esta última presenta un valor de $60,52 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ que pue - de ser atribuida a la formación de un electrolito 1:1.

El comportamiento en disolución del compuesto (II), se puede explicar -

de acuerdo con el siguiente esquema:



y la formación de un electrolito uni-univalente se sugiere por analogía con la formulación encontrada para aductos de wolframio $|(\text{diphos})_2\text{W}(\text{CO})_2\text{HgX}|^+\text{HgX}_3^-$ (3).

Espectro IR

El espectro IR de los compuestos de tipo (I) (Figs. 85, 86, 88) muestra las absorciones de los ligandos CO y NN (bipy y phen), así como las bandas debidas a la presencia de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ en el compuesto.

En la región de vibración de tensión $\nu(\text{CO})$ se observa un conjunto de bandas en el intervalo de $1980\text{--}1982\text{ cm}^{-1}$, que presentan un desdoblamiento característico de la existencia de enlaces lineales M-Hg-M (77). Ya se ha comentado anteriormente que en el complejo tricarbónico $\text{Hg}|\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)|_2$ (77), en el que existen enlaces W-Hg-W, se observan bandas fuertes a 1992, 1912, - 1898 y 1884 cm^{-1} y una situación equivalente para los compuestos $\text{M}^{\text{II}}|\text{M}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)|_2$ (M = Mo; M^{II} Zn, Cd y Hg) se ha interpretado en términos de una configuración "sesgada" de los grupos sustituyentes $|\text{M}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)|$ alrededor del sistema lineal M-M'-M (77).

Los desplazamientos encontrados en los valores de las frecuencias de tensión $\nu(\text{CO})$ respecto a los productos de partida, están de acuerdo con una fuerte variación en la densidad electrónica del átomo metálico atribuida a la pérdida del ligando PPh_3 y formación de un nuevo enlace Hg-M.

Por otra parte, las bandas fuertes que aparecen a $2090\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$ se

asignan a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$ de los grupos tiocianato. Los valores de dichas frecuencias se encuentran en intervalos correspondientes a grupos terminales Hg-SCN, aunque no se descarta la posibilidad de que existan interacciones M-NCS ($M = \text{Mo}, \text{W}$) (93).

En la región característica de las vibraciones de tensión $\nu(\text{CS})$ ($700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) la aparición de un conjunto de bandas fuertes, atribuidas a las vibraciones νCH de los ligandos bipy ó phen, constituye una dificultad para su asignación.

En la región de bajas frecuencias, las bandas a $270\text{--}240\text{ cm}^{-1}$ se pueden tentativamente asignar a las vibraciones de tensión $\nu(\text{HgS})$ (107).

El espectro IR del compuesto (II) (Fig. 87 Tabla XXIII) presenta algunas diferencias notables respecto al de los compuestos tipo (I). Así, por ejemplo, no se observan los desdoblamientos en las bandas fuertes a 1953 , 1868 y 1843 cm^{-1} , análogamente a lo registrado en otras especies tricarbónicas heptacoordinadas (108). Los desplazamientos de las mismas hacia valores de frecuencia más altas, aproximadamente $50\text{--}75\text{ cm}^{-1}$ respecto al producto de partida, son consistentes con un posible cambio en el estado formal de oxidación del átomo metálico.

Por otra parte, la presencia del ligando PPh_3 se manifiesta especialmente en las bandas atribuidas a la vibración $\nu(\text{CH})$ que aparecen en la región de 700 cm^{-1} , las cuales están claramente diferenciadas de las debidas al ligando bipy. Dichas bandas están ausentes en los complejos (I).

En la región correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{CN})$, aparece una banda de intensidad fuerte a 2095 cm^{-1} con un hombro a 2050 cm^{-1} . El desdoblamiento de las mismas puede ser atribuido a la presencia de grupos SCN diferentes o efectos del estado del sólido. Los bajos valores de la misma parecen descartar la posibilidad de existir grupos SCN puentes.

En la región de bajas frecuencias. Las bandas a $253\text{--}230\text{ cm}^{-1}$ asignadas a las vibraciones $\nu(\text{HgS})$ se encuentran ligeramente desplazadas respecto a los valores encontrados en los compuestos (I). No obstante, en esta zona pueden aparecer otras bandas del ligando activadas por efecto de coordinación, por lo cual su asignación es dudosa.

De acuerdo con los comentarios anteriores, la formulación enunciada para el derivado (II), puede ser explicada en términos de una interacción entre el complejo básico $(bipy)(PPh_3)M(CO)_3$ y el $Hg(SCN)_2$ como ácido de Lewis que da lugar a la formación del compuesto $(bipy)(PPh_3)(CO)_3M + Hg(SCN)_2$.

REACCIONES DE $(py)_3M(CO)_3$ CON $Hg(SCN)_2$

Las reacciones de los tricarbonilocomplejos $(py)_3M(CO)_3$ ($M = Mo, W$) con $Hg(SCN)_2$, llevadas a cabo en acetona según se describe en la parte experimental, conducen a la formación de dos nuevos compuestos a través de la eliminación de dos moles de ligando piridina en cada caso.

Los compuestos obtenidos que responden a la formulación $(py)(CO)_3MHg(SCN)_2$ en base a sus datos analíticos (Tabla XXVIII), son inestables al aire y a la luz, insolubles en los disolventes habituales y solubles en DMSO y DMFA.

Las medidas de conductividad molar, en disoluciones recientes de DMSO, justifican el carácter no electrolito de las nuevas especies (Tabla XXX)

La interpretación de sus espectros IR (Fig. 89,90) y UV-visible (Fig. 98) se lleva a cabo de manera análoga a la utilizada en apartados anteriores.

Es de destacar la aparición de una banda fuerte desdoblada en la región de $2138-2090\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a la vibración de tensión $\nu(CN)$ y que se encuentra muy desplazada respecto al valor que presenta en el $Hg(SCN)_2$ (2116 cm^{-1}), lo que parece indicar la presencia de diferentes grupos SCN. Así mismo, las bandas que aparecen a 247 y 245 cm^{-1} se asignan tentativamente a las vibraciones de tensión $\nu(HgS)$; este valor está en el rango de los encontrados para otros derivados análogos (107).

ESPECTROS ELECTRONICOS DE LOS TRICARBONILOCOMPLEJOS CON $Hg(SCN)_2$

Los espectros UV-visible de los compuestos obtenidos en las reacciones de los $(NN)(py)M(CO)_3$, $(NN)(PPh_3)M(CO)_3$ y $(py)_3M(CO)_3$ con $Hg(SCN)_2$ registrados en soluciones recientes de DMFA y DMSO en la región de $650-200\text{ nm}$ se

muestran en las Fig. 94-98. En la Tabla XXXVestán recogidos los valores numéricos de las bandas junto con sus intensidades e intento de asignación.

Los espectros no presentan modificaciones apreciables con respecto a los demás derivados discutidos en apartados anteriores por lo que su interpretación se hace en base a los mismos criterios.

V. REACCIONES DE CARBONILOCOMPLEJOS CON DERIVADOS ORGANOMERCURICOS.

En un intento de formar nuevas especies organometálicas con enlaces me - tal-metal, se han ensayado las reacciones de los complejos tetracarbonílicos - $(NN)M(CO)_4$ con los derivados organomercúricos del tipo $XHgC_6H_5$ y $(R-C\equiv C)_2Hg$, - las cuales no han dado lugar, en ningún caso, a la formación de nuevos produc - tos.

Los haluros de difenilmercurio reaccionan con los complejos tetracarbo - nílicos, dando lugar a productos de descomposición y, en el caso de las reac - ciones ensayadas con bisfenilacetiluro de mercurio, sólo han podido ser aisla - dos del medio, los productos de partida.

La menor capacidad aceptora de los derivados organomercúricos, respecto - a la que presentan los haluros y pseudohaluros de mercurio, justifica esta di - ferencia de comportamiento. No obstante, se continuará este trabajo ampliando - los ensayos al estudio del comportamiento de especies tricarbonílicas y otros - derivados organomercúricos.

VI. TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ESTUDIO

Análisis Elemental

La determinación del contenido en C, H y N de las nuevas especies se ha realizado por métodos standard de microanálisis elemental orgánico, en los laboratorios de la casa "Elemental Micro-Analysis Limited" de Inglaterra.

El análisis del metal (Mo,W) se ha realizado por gravimetría, previa digestión de la muestra con HNO_3 concentrado, según método descrito en bibliografía (109).

Medidas de conductividad

Se ha utilizado un aparato Philips GM 4144/01, con célula de medida PR 9512/00, en disoluciones de DMSO y DMFA.

Espectroscopía IR

Los espectros IR de las muestras se han llevado a cabo en pastillas de KBr y dispersiones en Nujol, en células con ventanas de CsI, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 235, en el intervalo de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

Espectros Electrónicos

Los espectros de visible -UV. se han realizado en disolución de DMFA o DMSO, registrándose en un espectrofotómetro Kontron Uvikon 820, con registro Uvikon Recorder 21, de doble haz y cubetas de cuarzo de un 1 cm.

Medidas de Suceptibilidad Magnética

La medida de suceptibilidad magnética se ha realizado a temperatura ambiente, por el método de Gouy (110) en una balanza Staton SM 12, un electroimán de la casa Newport tipo C, un rectificador alimentador marca Dovesent y un amperímetro marca E. Turner con sensibilidad de 0.02 Amp. Se ha utilizado como sustancia patrón (Ni en_3) S_2O_3 preparado según Curtis (111).

Resonancia magnética Nuclear Protónica.

Los espectros de ^1H -RMN se tomaron en un aparato Varian T-60-A en DMSO - como disolvente.

Difracción de Rayos X.

Los compuestos han sido estudiados por difracción de Rayos X, por el método del polvo cristalino. Se ha utilizado un difractómetro Philips con generador modelo PW 1310/00 de 2 Kw. de potencia, trabajando a 40 Kv. y 32 mA. La radiación utilizada es la $\text{Cu K}\alpha$.

El principal objetivo del estudio de los difractogramas de RX ha sido - comprobar la formación de sustancias distintas a las de partida.

VII. DISCUSION GENERAL COMPARATIVA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

En la Fig. 99 se recoge un esquema de todas las reacciones llevadas a cabo en este trabajo. Los productos obtenidos en las mismas se formulan de acuerdo con sus análisis elementales y datos de espectroscopía, así como sobre las bases estructurales establecidas para compuestos análogos. A la vista de estos datos, pueden destacarse los siguientes rasgos generales :

- Todas las reacciones de los tetra y tricarbonylcomplejos de Mo y W con derivados de mercurio (II) dan lugar siempre a compuestos tricarbonylicos. Las reacciones transcurren con o sin eliminación de alguno de los ligandos del complejo básico inicial o de los grupos unidos al mercurio. En ningún caso se ha observado la pérdida de los ligandos quelantes (NN) bis-nitrógenadores.

- Todos los complejos tetracarbonyl bis-nitrógenador en sus reacciones con HgX_2 ($X = Cl, SCN, CN$) dan lugar a compuestos $(NN)(CO)_3M(HgX)(X)$ - considerados como productos de eliminación oxidativa, en el sentido de eliminación de CO y posible variación del estado de oxidación formal del átomo metálico.

Los espectros de todos los derivados obtenidos presentan características semejantes, que pueden interpretarse en base a una coordinación 7 del átomo metálico, análoga a la establecida por difracción de rayos X en el complejo $(bipy)(CO)_3Mo(HgCl)(Cl)$.

- La sustitución de un grupo CO por un ligando PPh_3 en los $(NN)M(CO)_4$ aumenta su basicidad de manera que interacciona con los tres ácidos apróticos $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ y $Hg(SCN)_2$, y da lugar a la formación de adductos neutros. En todos los casos se observa un desplazamiento de las bandas ν_{CO} hacia frecuencias mayores.

- Los complejos tricarbonylicos con ligandos piridina eliminan, en la mayor parte de los casos, una o dos moléculas de dicho ligando, mientras que

en los análogos con ligandos PPh_3 no se observa, generalmente, un comportamiento semejante y los productos obtenidos se consideran de tipo aducto. Se manifiesta, una vez más, la mayor labilidad del enlace M-N frente al M-P en estos complejos.

- En la mayor parte de los casos, la composición de los productos obtenidos, implica la existencia de moléculas adicionales del aceptor. Estas moléculas, sin formar enlace directo con la especie dadora, estabilizan probablemente el compuesto a través de interacciones intermoleculares.

Los valores encontrados para las frecuencias de tensión $\nu_{\text{Hg-X}}$ en los complejos obtenidos con haluro mercúrico, y ν_{CN} en los complejos obtenidos con cianuro y tiocianato mercúrico, están de acuerdo con este hecho.

- La única reacción en la que se ha producido la eliminación de los dos grupos enlazados al mercurio, es la que tiene lugar entre el anión $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ y $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Esto indica que dicho anión es una base de Lewis más fuerte, frente a $\text{Hg}(\text{CN})_2$, que los demás complejos ensayados. Se propone para el compuesto formado, la existencia de enlaces lineales Mo-Hg-Mo, sobre la base de la estructura cristalina del complejo análogo con ciclopentadieno.

- Los complejos que presentan enlaces M-ligando lábiles como M-py ó M-CO (en los complejos tetracarbonílicos), reaccionan con $\text{Hg}(\text{CN})_2$, dando compuestos cuya formulación indica la presencia de 2 unidades $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ (L= NN ó py) por átomo de mercurio. En la mayor parte de los casos estos productos contienen moléculas adicionales de $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Sobre la base de sus datos de espectroscopía IR, se atribuye la posibilidad de enlaces M-Hg-M análogos a los comentados anteriormente.

Fig. 99

Se han investigado las reacciones de los tetra y tricarbonilocomplejos de Mo y W $[(NN)M(CO)_4]$, $(NN)(py)M(CO)_3$, $(N)_3M(CO)_3$ y $[(n^5-C_5H_4)M(CO)_3]$ $[NN=bipy, phen, dmp \text{ y } L=py \text{ o } PPh_3]$, con los derivados de Hg(II) HgX_2 , $Hg(SCN)_2$ y $Hg(CN)_2$ de cuyo estudio se deducen las siguientes conclusiones:

- 1.- Por reacción de los hexacarbonilos de molibdeno y wolframio con el ligando bidentado 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, se han preparado dos nuevos -compuestos caracterizados por las técnicas habituales como $(dmp)M(CO)_4$, análogos a los descritos con bipy y phen. Las frecuencias de tensión de los enlaces CO son menores en el derivado de W que en el de Mo, lo que es tá de acuerdo con la diferente basicidad de estos metales.
- 2.- Las reacciones de los tetracarbonilocomplejos $(NN)M(CO)_4$ $[NN=bipy, phen, dmp, M=Mo \text{ ó } W]$ con $Hg(CN)_2$ solo lo han conducido a resultados positivos en el caso de utilizar fenantrolina como ligando. El nuevo producto obtenido responde a una formulación $[(phen)(CO)_3Mo]_2Hg(CN)_2$. En los restantes casos no se observa reacción o se aislan únicamente productos de descomposición.
- 3.- Los tricarbonilocomplejos $(NN)(py)Mo(CO)_3$ $[NN=bipy, phen]$ presentan un -comportamiento análogo en sus reacciones con $Hg(CN)_2$ como ácido de Lewis. Ambas reacciones transcurren con eliminación del ligando piridina y dan -lugar a la formación de compuestos $[(NN)(CO)_3Mo]_2HgCN \cdot 0,5Hg(CN)_2$ en los que existen moléculas adicionales de $Hg(CN)_2$ que estabilizan el compuesto, probablemente mediante sistema de interacciones intermoleculares. Un comportamiento semejante ha sido observado en la reacción del complejo $(phen)(py)W(CO)_3$ que ha dado lugar a un nuevo producto cuya formulación, en base a los datos analíticos y técnicas de caracterización habituales, responde a $[(phen)(CO)_3W]_2Hg(CN)_2 \cdot 0,5Hg(CN)_2$.
- 4.- Sobre la base de datos estructurales de compuestos bimetalicos semejantes y de sus propiedades espectrales, se puede pensar en la existencia de enlaces M-Hg-M, en los compuestos $[(phen)(CO)_3Mo]_2Hg(CN)_2$; $[(NN)(CO)_3Mo]_2HgCN \cdot 0,5Hg(CN)_2$ y $[(phen)(CO)_3W]_2Hg(CN)_2 \cdot 0,5Hg(CN)_2$.

- 5.- Los carbonilocomplejos $(NN)(L)Mo(CO)_3$ con ligandos $NN=bipy$, $phen$ y $L=PPh_3$ presentan reacciones con $Hg(CN)_2$ a través de interacciones dador-aceptor en las que no tiene lugar el desplazamiento de ninguno de los ligandos presentes. Los productos obtenidos responden a una formulación de tipo aducto $(NN)(PPh_3)(CO)_3Mo.Hg(CN)_2 \cdot 0,5Hg(CN)_2$ en los que, como en casos anteriores existen moléculas adicionales de $Hg(CN)_2$ como estabilizantes.

Los complejos análogos de wolframio sólo conducen a productos de descomposición.

- 6.- La reacción del anión carbonilato $[(\pi^5-CH_3C_5H_4)(CO)_3Mo]^-$ con $Hg(CN)_2$ conduce, mediante la eliminación de dos grupos cianuro enlazados al mercurio, a la formación de un compuesto de fórmula $[(\pi^5-CH_3C_5H_4)(CO)_3Mo]_2Hg$. Las medidas de conductividad DMFA ponen de manifiesto el carácter neutro del mismo. Por su semejanza con el derivado análogo de ciclopentadienilo y, de acuerdo con los valores de las frecuencias ν_{CO} , se puede pensar en la existencia en el compuesto de enlaces lineales $Mo-Hg-Mo$.
- 7.- El $Hg(SCN)_2$ manifiesta una mayor reactividad que el $Hg(CN)_2$ frente a todos los carbonilocomplejos ensayados. Independientemente del metal, Mo o W , y de los ligandos presentes, todas las reacciones han dado lugar a la formación de nuevos compuestos.
- 8.- Las reacciones de los complejos $(NN)M(CO)_4$, ($NN=bipy$, $phen$, dmp ; $M=Mo$, W) con $Hg(SCN)_2$ conducen a la formación de los compuestos $(NN)(CO)_3M|Hg(SCN)|(SCN)$ a través de la eliminación de CO . Los datos de espectros copia IR están de acuerdo con un entorno heptacoordinado para el metal de transición.
- 9.- Los carbonilocomplejos $(NN)(py)M(CO)_3$ y $(py)_3M(CO)_3$, ($NN=bipy$, $phen$, $M=Mo$, W) al reaccionar con $Hg(SCN)_2$, eliminan total o parcialmente el ligando piridina. Los productos aislados, de fórmula $(NN)(CO)_3MHg(SCN)_2$ y $(py)(CO)_3M|Hg(SCN)|(SCN)$, presentan en el espectro IR fuertes desplazamientos de las frecuencias de tensión ν_{CO} hacia números de onda mayores, respecto de los de los productos de partida. Ello es coherente con una disminución de la densidad electrónica sobre el metal de transición, pro

ducida por la eliminación del ligando piridina y la formación del enlace M-Hg a través de una interacción dador-aceptor.

- 10.- Los complejos $(NN)(PPh_3)M(CO)_3$, $(NN = \text{bipy, phen; } M = Mo)$, $(NN = \text{phen; } M = W)$ - reaccionan con $Hg(SCN)_2$ dando lugar a compuestos $[(NN)(CO)_3M]_2Hg(SCN)_2$. En función de las frecuencias de tensión ν_{CO} y sobre la base estructural para algunos compuestos análogos, cabe esperar para los derivados de Mo la existencia de enlaces lineales Mo-Hg-Mo.

El derivado de W presenta un comportamiento diferente. Su reacción - con $Hg(SCN)_2$ transcurre sin pérdida de ninguno de los ligandos y conduce a la formación del aducto $(bipy)(PPh_3)(CO)_3WHg(SCN)_2$. El compuesto se disocia en disolución y la conductividad molar aumenta al añadir $Hg(SCN)_2$.

- 11.- Los compuestos $(dmp)M(CO)_4$, $M = Mo, W$ reaccionan con haluros de mercurio - con formación de especies $(dmp)M(CO)_3(HgX)(X)$. Este comportamiento es - análogo al que presentan los complejos con bipy o phen. Sobre la base de datos espectroscópicos y características estructurales de compuestos análogos, se puede considerar que se trata de especies heptacoordinadas con enlaces M-Hg y M-X. Se ha realizado el estudio espectroscópico en el IR y Visible-UV de los dos compuestos sintetizados así como de los análogos, ya descritos en la bibliografía, con bipy y phen.

- 12.- Los tricarbonilocomplejos $(py)_3M(CO)_3$ reaccionan con HgX_2 con eliminación parcial de la piridina, y formación de los compuestos $(py)_2(CO)_3M$ 1,5 $HgCl_2$. La eliminación de piridina en los $(NN)(py)M(CO)_3$ $(NN = \text{bipy, phen; } M = Mo)$ $(NN = \text{phen; } M = W)$ da lugar a la formación de los compuestos $(NN)(CO)_3MHgX$.

La reacción de $(bipy)(py)W(CO)_3$ con $HgCl_2$ transcurre sin eliminación de piridina. Esta reacción da lugar a la formación de $(bipy)(py)(CO)_3W$ 1,5 $HgCl_2$ que puede considerarse como un aducto formado mediante una interacción dador-aceptor.

- 13.- Los tricarbonilocomplejos $(NN)(PPh_3)M(CO)_3$, $M = Mo, W$ dan, por reacción con HgX_2 , compuestos $(NN)(PPh_3)(CO)_3Mo(HgCl)O,5HgCl_2$ y $(NN)(PPh_3)(CO)_3W.nHgCl_2$ $n=1; 1,5$. Las reacciones transcurren sin eliminación de ligandos, y, pro-

blemente con un aumento en el número de coordinación del metal de transición.

- 14.- Los complejos $(NN)(PPh_3)(CO)_3WHgCl_2$ experimentan una disociación cuando se disuelven en DMFA. Por adición de un exceso del haluro mercúrico la conductividad molar aumenta hasta alcanzar valores próximos a los correspondientes a un electrolito 1:1. Estos valores de la conductividad molar pueden indicar la presencia en la disolución de especies $[(NN)(PPh_3)(CO)_3HgX] (HgX_3)$ análogas a las conocidas para otros compuestos bimetalicos.
- 15.- Todos los compuestos obtenidos en estas reacciones son sólidos diamagnéticos, insolubles en la mayor parte de los disolventes habituales, en los que experimentan más o menos rápidamente procesos de descomposición. Se alteran también al aire y en presencia de la luz. Las medidas de la conductividad molar en DMFA indican que, excepto en los compuestos ya indicados, se trata de especies neutras.

BIBLIOGRAFIA

1. P.D.BROTHERTON, J.M.EPSTEIN, A.H.WHITE y S.B.WILD; Aust. J. Chem., 27 (1974) 2267.
2. B.DEMERSEMAN, G.BOUQUET y M.BIGORGNE; J. Organometal. Chem., 35 (1972) 341.
3. K.EDGAR, B.F.G.JOHNSON, J.LEWIS y S.B.WILD; J. Chem. Soc. (A) (1968) 2851.
4. B.V.LOKSHIN, V.I.ZDANOVICH, N.K.BARANETSKAYA, V.N.SETKINA y D.N.KURSANOV; J. Organometal. Chem. 37 (1972) 331.
5. D.N.KURSANOV, V.N.SETKINA, P.V.PETROVSKY, V.I.ZDANOVICH, N.K.BARANETSKAYA y I.D.RUBIN; J. Organometal. Chem., 37 (1972) 339.
6. B.V.LOKSHIN, A.G.GINZBURG, V.N.SETKINA, D.N.KURSANOV y I.B.NEMIROVSKAYA; J. Organometal. Chem., 37 (1972) 347.
7. B.V.LOKSHIN, A.A.PASINSKY, N.E.KOLOBOVA, K.N.ANISIMOV y YU.V.MAKAROV; J. Organometal. Chem., 55 (1973) 315.
8. J.C.KOTZ y D.G.PEDROTTY; J. Organometal. Chem. 22 (1970) 425.
9. B.V.LOKSHIN, E.B.RUSACH, V.S.KAGANOVICH, V.V.KRIVYKH, A.N.ARTEMOV y N.I. SIROTKIN; Zhur. Strukt. Khim., 16 (1975) 592.
10. D.C.HARRIS y H.B.GRAY; Inorg. Chem., 14 (1975) 1215.
11. R.N.SCOTT, D.F.SHRIVER y C.VASKA; J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 1079.
12. D.F.SHRIVER; Acc. Chem. Res., 3 (1970) 231.
13. B.V.LOKSHIN, E.B.RUSACH, N.E.KILOBOVA, YU.V.MAKAROV, N.A.USTYNYK, V.I.ZDANOVICH, A.ZH.ZHAKAEVA y V.N.SETRINA; J. Organometal. Chem. 108 (1976) 353.
14. A.J.HART-DAVIS y E.R.G.GRACHAM; Inorg. Chem., 9 (1970) 2658.
15. A.G.GINZBURG, B.V.LOKSHIN, V.N.SETKINA y D.N.KURSANOV; J. Organometal. Chem. 55 (1973) 357.
16. D.F.SHRIVER, M.P.JHONSON, R.N.SCOTT y J.F.YACKOVITZ; "Proceedings of the International Conference on Coordination Chemistry, Zakopane 1966" p. 248.
17. P.POWELL y H.NÖTH; Chem. Comm., (1967) 637.

18. T.D.COYLE y F.G.A.STONE; in "Progress in Boron Chemistry" Edit. H. Steinberg y A.L. Maccloskeg. The Macmillen Co., New York, 1964, Vol. 65.
19. A.I.GUSEV y YU.T.STRUCHKOV; Zhur. Strukt. Khim., 12 (1971) 1121.
20. D.J.COOK, J.L.DAWS y R.D.W.KEMMITT; J. Chem. Soc. (A) (1967) 1547.
21. J.N.NOWELL y D.R.RUSSELL; Chem. Comm. (1967) 817.
22. J.N.NOWELL y D.R.RUSSELL; J. Chem. Soc., Dalton Trans (1972) 2393.
23. B.D.DOMBEK y R.J.ANGELICI; J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 7568.
24. M.C.BAIRD, Progr. Inorg. Chem., 9 (1968) 1.
25. J.P.COLLMAN, F.D.VASTINE y W.R.ROPER; J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 5035.
26. U.ANDERS y W.A.G.GRAHAM; J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 539.
27. B.DEUBZER y M.D.KAESZ; J. Amer. Chem. Soc., 90 (1960) 3276.
28. H.STAMMREICH, K.KAWAI; O. SALA y P.KRUM HOLZ; J. Chem. Phys., 35 (1961) 2175.
29. J.L.DAWS y R.D.W.KEMMITT; J. Chem. Soc. (A) (1968) 1073.
30. D.M.ADAMS, D.J.COOK y R.D.W.KEMMITT; J. Chem. Soc. A (1968) 1067.
31. J.LEWIS y S.B.WILD; J. Chem. Soc. (A), (1966) 69.
32. M.C.GANORKA y M.H.B.STIDDARD; Chem. Comm., (1965) 22.
33. R.D.FISCHER y K.NOACK; Inorg. Chem., 16 (1969) 125.
34. M.M.MICKIEWICZ, C.L.RASTON, A.H.WHITE y S.B.WILD; Aust. J. Chem., 30 (1977) 1685.
35. P.N.BRIER, A.A.CHALMERS, J. LEWIS y S.B.WILD; J. Chem. Soc. (A), (1967) 1889.
36. M.L.KATCHER y G.L.SIMON, Inorg. Chem., 11 (1972) 1651.
37. M.J.MAYS y J.A.ROBB; J. Chem. Soc. (A) (1968) 329.
38. M.J.ALBRIGHT, M.D.GLICK y J.P.OLIVER; J. Organometal Chem., 161 (1978) 221.
39. D.P.GRADDON, I.K.GREGOR y I.A.SIDDIQI; J. Organometal Chem., 102 (1975) 321.

40. M.M.KUBICKI, R.KERGOAL, J.E.GUERCHAIS, C.BOIS y P.L.HARIDON; *Inorg. Chim. Acta*, 43 (1980) 17.
41. M.H.B.STIDDARD; *J. Chem. Soc.*, (1962) 4712.
42. W.HIEBER y E.ROMBERG; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 349.
43. W.HIEBER y F.MUHLBAUER; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221 (1935) 337.
44. M.H.B.STIDDARD; *J. Chem. Soc.* (1963) 756.
45. L.W.HOUK y G.R.DOBSON; *J. Chem. Soc. (A)* (1966) 317.
46. H.BEHRENS y N.HARDER; *Chem. Ber.*, 97 (1964) 433.
47. M.S.WRIGHTON y D.L.MORSE; *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 405.
48. R.B.KING y R.B.STONE; *Inorg. Synt.* 7 (1966) 97.
49. R.J.ANGELICI y J.R.GRAHAM ; *Inorg. Chem.* 6 (1967) 988.
50. C.E.JONES y K.J.COSKRAN; *Inorg. Chem.* 10 (1971) 55.
51. R.POILBLANC y M.BIGORGNE; *Bull. Chim. Soc.*, (1962) 130
52. M.CANO, A.SANTOS y L.BALLESTER; *Inorg. Chem. Acta* 21 (1977) 41.
53. L.H.JONES; "Inorganic Vibrational Spectroscopy" vol. I pp.125. Dekker.
New York (1971).
54. M.CANO, A.SANTOS MACIAS y L.BALLESTER REVENTOS; *An, Quim.* 71 (1975) 831.
55. S.C.JAIN y R.RIVEST; *Inorg. Chim. Acta* 4 (1970) 291.
56. S.C.JAIN; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 413.
57. A.A.SCHILT y R.C.TAYLOR, *J. Inorganic Nucl. Chem.*, 9 (1959) 221.
58. B.HUTCHINSON, J.TAKAMOTO y K.NAKAMOTO ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3335.
59. H.SAITO, J.FUJITA y K.SAITO; *Bull. Chem. Soc. of Japen*, 41 (1968) 359.
60. H.B.GRAY y N.A.BEACH; *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2922.
61. S.F.MASON y A.J.MCCAFFERY; *Proc. Chem. Soc.*, (1964) 259.
62. D.G.CARROLL y S.P.MCGLYNN; *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1285.
63. R.T.LUNDQUIST y M.CAIS; *J. Organometal. Chem.* 27 (1962) 1167.

64. L.LANG ed, "Absorption Spectre in the UV and Visible Region" Vol. 9. pp. 13-16. Academic Press, New York, 1967.
65. M.S.WRIGHTON y D.S.GINLEY; J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 4246.
66. A.R.BURKETT, T.J.MEYER y D.G.WHITTEN; J. Organometal. Chem., 67 (1974) 67.
67. J.L.HUGHEY, IV y T.J.MEYER; Inorg. Chem., 14 (1975) 947.
68. J.M.BURLITCH; J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 4562.
69. D.N.HENDRICKSON, Y.S.SOHN, W.H.MORRISON IR y H.B.GRAY; Inorg. Chem. 11 (1972) 808.
70. M.WRIGHTON, G.S.HAMMOD y H.B.GRAY; J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 4336.
71. K.MITTEILUNG; Z. Phys. Chem. (Frankfort amMain), 27 (1961) 439.
72. P.S.BRATERMAN y A.P.WALKER; Discuss. Faraday Soc. 47 (1968) 121.
73. M.WRIGHTON; Inorg. Chem. 13 (1974) 905.
74. M.S.WRIGHTON, D.L.MORSE, H.B.GRAY y D.K.OTTESEN; J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 1111.
75. M.S.WRIGHTON, G.S.HAMMOND y H.B.GRAY; Mol. Photochem., 5 (1973) 179.
76. H.H.WILLARD, L.L.MERRITT, J.A.DEAN y F.A.SETTLE; "Instrumental Methods of Analysis" 6° Ed. pp.76-77. D. Van Nostrand Company. New York 1981.
77. J.M.BURLITCH y A.FERRARI; Inorg. Chem., 9 (1970) 563.
78. G.B.DEACON, J.H.S.GREEN y D.J.HARRINSON; Spectrochim. Acta., 24A (1968) 1921.
79. H.H.JAFFE; J. Chem. Phys., 22 (1954) 1430.
80. D.J.PARKER; J.Chem. Soc. Dalton, (1974) 155.
81. R.JIMENEZ, M.C.BARRAL, V.MORENO y A.SANTOS; J. Organometal Chem., 182 (1979) 353.
82. M.CANO ESQUIVEL; Comunicación privada.
83. H.L.NIGAM, R.S.NYHOLM y M.U.B.STIDDARD; J. Chem. Soc., (1960) 1806.
84. J.LEWIS y R.WHYMAN; J. Chem. Soc., (1965) 5486.
85. R.KUMMER y W.A.GRAHAM; Inorg. Chem. 7 (1968) 310

86. J.W.MCDONALD y F.BASOLO; Inorg. Chem. 10 (1971) 492.
87. R.G.PEARSON; J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3533.
88. L.H.JONES; Spectrochim. Acta, 19 (1963) 329.
89. E.W.ABEL, M.A.BENNETT y G.WILKINSON; J. Chem. Soc. (1959) 2323.
90. R.J.H.CLARK y C.S.WILLIAMS; Spectrochim. Acta., 23A (1967) 1065.
91. R.J.H.CLARK y G.S.WILLIAMS; Spectrochim. Acta, 21 (1965) 1861.
92. P.R.BROOKES y B.L.SHAW; J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 1702.
93. D.M.ADAMS; "Metal-Ligand and Related Vibrations", E. Arnold, London (1967) p. 55.
94. J.H.S.GREEN; Spectrochim. Acta, 24A (1968) 863.
95. W.H.MORRISON, JR. y D.H.HENDRICKSON; Inorganic. Chem. 11 (1972) 2912.
96. A.M.CIPLY; R.J.GEUE y M.R.SNOW; J. Chem. Soc. Dalton (1976) 35.
97. W.J.GEARY; Coord. Chem. Rev. 7 (1971) 81.
98. E.HOCK y H.STUHLMANN; Chem. Rev. 61B (1928) 2097.
99. W.HIEBER y G.BADER; Z.Anorg.Chem. 190 (1930) 193.
100. W.HIEBER y G.BADER; Z.Anorg.Chem. 201 (1931) 329.
101. W.HIEBER y A.WIRSCHING; Z. Anorg. Chem. 245 (1910) 35.
102. L.H.JONES; J. Chem. Phys. 27 (1957) 665.
103. J.LEWIS, R.S.NYHOLM y P.W.SMITH; J. Chem. Soc. (1961) 4590.
104. J.E.HUHEEY; J. Phys. Chem. 70 (1966) 2086.
105. S.ARHALAND, J.CHATT y N.R.DAVIES; Quaterley Rev. 12 (1958) 265.
106. S.C.JAIN y R.RIVEST; Canadian Journal of Chemistry 47 (1969) 2209.
107. D.M.ADAMS y J.B.CORNELL; J. Chem. Soc. (A) (1967) 884.
108. T.E.RED y D.G.HENDRICKER; Chubu Kogyo Baigaku Kiyo A(1978) 176.
109. H.L.NIGAM, R.S.NYHOLM y M.H.B.STIDDARD; J. Chem. Soc. (1960) 1803.
110. L.G.GOUY; Comp. Rend. 199 (1889) 935.
111. N.F.CURTIS; J. Chem. Soc. (1961) 3147.

